BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

LEHRBUCH

DER

STÖCHIOMETRIE

UND DER

ALLGEMEINEN THEORETISCHEN CHEMIE

BIBLIOTHECA REGIA

Bayerische Staatsbibliothek München

VON

C. F. RAMMELSBERG,

DOCTOR DER PHILOSOPHIE, PRIVATDOCENT DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU BERLIN, MEHRERER GELEHRTEN GESELLSCHAFTEN MITGLIED.

BERLIN, 1842.

VERLAG VON C. G. LÜDERITZ.

322. D.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorwort.

Als Leitfaden zunächst für meine Vorträge bestimmt, in einer Form, welche die Erfahrung als zweckmässig bewährt zu haben scheint, soll dieses Buch den Studirenden der Chemie in das Gebiet der theoretischen Lehren einführen, wie sie heutzutage die herrschenden sind. Diese Ansichten mit einer gewissen Vollständigkeit und in einer systematischen Ordnung möglichst klar und verständlich vorzutragen, war die Absicht des Verfassers. In wieweit sie erreicht sei, möge das Urtheil competenter Richter entscheiden.

Bei der hohen Wichtigkeit des Gegenstandes mag der Versuch entschuldigt sein, zur Beseitigung der Schwierigkeiten beizutragen, welche dem Anfänger beim Studium der Stöchiometrie und der allgemeinen theoretischen Chemie nur zu oft entgegentreten. Eine Reihe von Beispielen lehrt die praktische An-

diesem Gebiete bekannt machen will.

Berlin, 1842.

D. V.

Inhalt.

		Seite
Einleitung		1
I.	Verwandtschaftslehre	3
II.	Klassification der chemischen Verbindungen	57
III.	Der chemische Prozeſs und die elektrochemische Theorie	97
IV.	Die bestimmten Proportionen	112
V.	Die atomistische Theorie	148
VI.	Das Verhältniſs von Atom und Aequivalent	155
VII.	Die chemischen Zeichen und Formeln	159
VIII.	Das Verhältniſs von Atom und Volum bei einfachen Körpern	167
IX.	Das Verhältniſs von Atom und Volum in chemischen Verbindungen	187
X.	Zusammenhang zwischen äuſserer Form und chemischer Natur der Körper	219
XI.	Specifische Wärme der Atome	258
XII.	Bestimmung des Aequivalents und Atomgewichts der Körper	269
XIII.	Die atomistische Constitution der Körper	300
XIV.	Anwendung der Stöchiometrie bei chemischen Rechnungen	336
Tabelle über die Atomgewichte der einfachen Stoffe		379
Tabelle über die Atomgewichte und den Sauerstoffgehalt der wichtigsten Oxyde		380
Tabelle der wichtigsten organischen Säuren		382
Literaturverzeichniſs		383

Einleitung.

Theoretische Chemie hat man zuweilen das ganze Gebiet der Chemie genannt, wenn man damit eine Darstellung der Chemie als einer für sich bestehenden Wissenschaft bezeichnen wollte, im Gegensatz zur angewandten Chemie, d. h. der Lehre von der Anwendung dieser Wissenschaft auf die verschiedenen Künste und Gewerbe.

Da indessen die Chemie, abgesehen von irgend einer Anwendung, nicht bloſs eine theoretische, sondern, selbst vorzugsweise, eine praktische Seite besitzt, so möchte es angemessener sein, sie in dem eben angedeuteten Sinn als reine Chemie zu bezeichnen. Wir verstehen hier unter theoretischer Chemie nur diese wirklich theoretische Seite, oder mit anderen Worten: die aus einer gewissen Summe von Thatsachen abgeleiteten Regeln und Gesetze, wonach sich die chemische Wirkung der Körper auf einander richtet.

In soweit sich diese Regeln und Gesetze mit Zahlengröſsen beschäftigen, die Gewichtsmengen ausdrückend, nach welchen sich die Körper unter einander verbinden, hat man diesen rechnenden Theil der Chemie seit Richter als Stöchiometrie bezeichnet, wiewohl er sich von dem übrigen theoretischen Theil der Wissenschaft nicht gut trennen läſst.

Die Chemie beschäftigt sich mit der gegenseitigen Wirkung ungleichartiger Körper auf einander, mit den Erscheinungen von Verbindung und Zersetzung, so wie mit den Eigenschaften der daraus hervorgehenden neuen Körper. Um diese Wirkung der Körper auf einander kennen zu lernen, bedient

sich die Chemie des Versuches (Experiments), welcher neben bloſser Beobachtung in keiner Wissenschaft eine so wichtige Rolle spielt, wie gerade in der Chemie.

Die nächsten unmittelbarsten Resultate von Beobachtungen und Versuchen sind Thatsachen, welche sich bei weitem in den meisten Fällen nicht vorhersagen lassen. Die Chemie ist in dieser Beziehung eine reine Erfahrungswissenschaft, und besaſs in der That in früheren Zeiten nur diesen Charakter. Als man indessen das Verhalten der Körper zu einander genauer kennen lernte, als die Anzahl neuer Körper sich vermehrte, und so die Thatsachen zahlreicher wurden, so ergab eine Vergleichung derselben, daſs manche unter sich in einer näheren Beziehung stehen, sich unter einem allgemeinen Gesichtspunkt zusammenstellen lassen, ja es gelang sogar, die Art und Weise der gegenseitigen Einwirkung zweier Stoffe in manchen Fällen im Voraus bestimmen zu können. So bildete sich in der Chemie neben dem rein Erfahrungsmäſsigen, dem Empirischen, ein speculatives Element, und indem man den inneren Zusammenhang einzelner Thatsachen auffaſste, so war es ganz natürlich, und dem denkenden Geiste des Forschers angemessen, eine Ursache dieses inneren Zusammenhangs finden zu wollen. Indem man in einzelnen Thatsachen das Gemeinsame erkannte, entstanden theoretische Betrachtungen; es gelang, für viele einzelne Erscheinungen Gesetze aufzufinden; es bildeten sich chemische Theorien.

Dieser theoretische Theil hat die Chemie erst zum Range einer Wissenschaft erhoben; er macht ihr geistiges Element aus, ohne welches sie nur eine Summe von Erfahrungssätzen, von rein empirischen Thatsachen, sein würde. Da aber alle chemischen Gesetze, alle chemischen Wahrheiten von allgemeinem Charakter, sich auf beobachtete Fakta beziehen und aus ihnen abgeleitet sind, so ergiebt sich daraus die Nothwendigkeit, diese Fakta zunächst kennen zu lernen, und sodann erst zu den Ursachen ihres inneren Zusammenhangs überzugehen. Man fängt daher beim Studium der Chemie mit ihrem empirischen Theile an, und bemüht sich, die wichtigsten chemischen Thatsachen dem Gedächtniſs einzuprägen. Nur dann erst wird man im Stande sein, die allgemeinen Prinzipien der

Wissenschaft richtig aufzufassen, und ihren gegenseitigen Zusammenhang zu verstehen.

Als eine noch täglich im Fortschreiten begriffene Wissenschaft hat die Chemie das Gebiet der Erfahrung noch bei weitem nicht erschöpft, und wenngleich die unorganischen Verbindungen und ihre Gesetze in vielen Fällen bestimmt charakterisirt sind, so gilt dies für die sogenannten organischen Verbindungen nur in viel geringerem Grade. Deshalb ist auch der theoretische Theil der Chemie bisher noch unvollständig geblieben; viele fest begründete Gesetze zeigen Ausnahmen, deren Ursache wir nicht erklären können; viele Erscheinungen werden durch Hypothesen erklärt, deren Mängel nicht selten durch neu entdeckte Thatsachen sich offenbaren. Die Geschichte der Chemie lehrt zahlreiche Beispiele kennen, in denen man ältere Vorstellungen mit neuen, der Erfahrung besser entsprechenden vertauscht hat, und die jetzt geltenden Ansichten werden sich ohne Zweifel künftig noch anders gestalten.

Aus diesem Grunde kann auch bis jetzt noch nicht von einer Theorie der Chemie die Rede sein, d. h. von einer allgemein gültigen und alle Erscheinungen chemischer Natur erklärenden Vorstellung, aber selbst wenn es menschlichen Kräften nicht möglich wäre, jemals dazu zu gelangen, so müssen wir uns (nach einem treffenden Ausdruck Berzelius's) nichts destoweniger anstrengen, uns diesem Ziel aller chemischen Arbeiten zu nähern.

Erster Abschnitt.

Verwandtschaftslehre.

Die grofse Mannigfaltigkeit von Körpern, welche der Gegenstand chemischer Untersuchungen sind, entspringt aus der Fähigkeit einfacher und zusammengesetzter Körper, sich unter einander zu verbinden. Wenn wir eine Säure mit einer Basis zusammenbringen, so verbinden sich beide mit einander, und es entsteht ein neuer Körper, ein Salz. Dieses Produkt nennen wir eine chemische Verbindung, und die Körper, aus denen sie sich bildete, sind ihre Bestandtheile. Bekannt-

lich wird die Grundlage aller chemischen Verbindungen durch eine Anzahl von 55 sogenannten einfachen Stoffen oder chemischen Elementen gebildet, welche indefs nur unseren bisherigen Erfahrungen zufolge als einfach betrachtet, und richtiger vielleicht blos unzerlegte (nicht einmal unzerlegbare) Stoffe genannt werden.

Wenn es möglich wäre (den Prinzipien der elektrochemischen Theorie entgegen), dafs sich mehr als zwei Stoffe gleichzeitig mit einander verbinden, so wollen wir doch im Nachfolgenden nur den gewöhnlichen und sicher begründeten Fall der Verbindung je zweier Körper in Betracht ziehen.

Sobald man zu der Erkenntnifs gelangt war, dafs nur dadurch, dafs sich zwei Körper mit einander verbinden, ein dritter, neuer Körper entstehen kann (etwas, was in älteren Zeiten noch nicht anerkannt wurde, wie schon aus der Vorstellung von der Verwandlung eines Stoffs in einen anderen sich ergiebt, einer Idee, welche Jahrhunderte lang in der Chemie geherrscht hat, und den Fortschritten der Wissenschaft durchaus ungünstig war), sobald man dies klar eingesehen hatte, so entstanden auch Vermuthungen über die Ursache, welche die Körper befähigt, sich chemisch mit einander zu verbinden. Und so wie man überhaupt bei jeder Naturerscheinung sich eine solche wirkende Ursache denkt, und dieselbe als Kraft bezeichnet, so nahm man auch eine besondere Kraft an, welche allen chemisch verschiedenen Körpern eigen ist, und die chemischen Verbindungen erzeugt. Diese Kraft nennt man Verwandtschaft, chemische Verwandtschaftskraft oder Affinität.

Der erste Chemiker, welcher das Wort Verwandtschaft in die Chemie einführte, scheint Barchusen gewesen zu sein, der in einem Werke: ***Pyrosophia succincta. Lugd. Batav.*** 1698 unter Anderen sagt: ***corpora arctam atque reciprocam inter se habent affinitatem***, und ebenso die Einwirkung der Säuren auf die kohlensauren Alkalien folgendermafsen beschreibt: ***sic et motus violentus fit a conjunctione acidi atque alcali ac amicis quam arctissime sibi cognatis, qui tertium eam ob causam quam velocissime extrudunt.***

Vorzüglich aber hat der berühmte Boerhaave das Wort

Verwandtschaft in der Chemie in Aufnahme gebracht, und die Bedeutung desselben klar entwickelt, wie er denn z. B. in seinem berühmten chemischen Lehrbuche: *Elementa chemiae*, dessen erste Auflage in Leyden im Jahre 1732 erschien, den Prozefs der Auflösung eines Metalls in einer Säure so definirt: *particulae solventes et solutae se affinitate suae naturae colligunt in corpora homogenea.*

Wir dürfen bei dieser Gelegenheit nicht vergessen, dafs das Wort Verwandtschaft in der Chemie merkwürdigerweise eine ganz andere Bedeutung erhalten hat, als die ist, welche ihm im gewöhnlichen Sprachgebrauche zukommt. Allerdings hat weder Boerhaave noch ein anderer unter den älteren Chemikern, der sich dieses Wortes bediente, eine derartige Differenz geahnt, und doch ist sie, unseren heutigen Vorstellungen gemäfs, in aller Strenge vorhanden.

Verwandt nennt man im gewöhnlichen Sinne des Wortes zwei oder mehrere Dinge oder Begriffe, welche eine gewisse Aehnlichkeit, eine Uebereinstimmung in manchen Punkten, eine gleiche Abstammung oder einen gemeinsamen Ursprung haben, und in diesem Sinne spricht man von verwandten Naturerscheinungen u. s. w. Wollte man diesen Begriff auch in der Chemie beibehalten, so würden verwandte Körper solche sein, deren Eigenschaften oder Ursprung eine Analogie zeigen. Dann wären Körper, wie Chlor, Brom und Jod, oder wie Schwefel, Selen und Tellur, oder wie Molybdän, Wolfram und Vanadin, unter sich am meisten verwandt, weil unter den Gliedern dieser Gruppen augenscheinlich grofse Aehnlichkeit in den äufseren wie in den chemischen Eigenschaften sich findet. Und doch wissen wir, dafs gerade solche Körper sich nur sehr schwer unter einander verbinden, dafs sie, wie man sich ausdrückt, nur geringe Verwandtschaft zu einander haben. Verwandt sind in der Chemie, wie wir dies später ausführlicher sehen werden, vorzugsweise gerade solche Körper, welche in ihren Eigenschaften einen gewissen Gegensatz bilden, und die Erfahrung hat gelehrt, dafs im Allgemeinen die Verwandtschaft um so gröfser ist, je gröfser auch dieser Gegensatz, diese Differenz in allen Eigenschaften hervortritt.

So haben unter den einfachen Körpern die Metalle vorzugsweise zu den Nichtmetallen Verwandtschaft, unter den Oxyden diejenigen, welche in ihren Eigenschaften am weitesten von einander abstehen — die Säuren und Basen. Und so giebt es unzählige Fälle, in denen der Begriff des chemisch Verwandten dem gewöhnlichen Sprachgebrauch zuwider ist.

Fragen wir nun, was ist chemische Verwandtschaft? Es ist eine Kraft, vermöge welcher sich die kleinsten Theile verschiedenartiger Körper gegenseitig anziehen.

In dieser Definition haben wir zwei Punkte insbesondere zu beachten. Wir sagen zuvörderst, die Verwandtschaft sei eine anziehende Kraft für materielle Stoffe, und es entsteht die Frage, ob sie mit jener allgemeinen Grundkraft, der Attraktion oder Gravitation, identisch, oder vielleicht nur eine besondere Aeufserung derselben sei. Allgemeine Anziehungskraft oder Gravitation nennen wir diejenige Kraft, vermöge welcher alle einzelnen Theile der Materie im Weltraume sich einander zu nähern streben, einander anziehen, und wir wissen durch Newton, der die Wirkungen dieser Kraft an den grofsen Anhäufungen materiellen Stoffs im Raume, an den Körpern unseres Sonnensystems, genauer verfolgte, dafs ihre Wirkungen im geraden Verhältnisse stehen mit den Massen, und im umgekehrten mit den Quadraten der Entfernungen.

Die chemische Verwandtschaft kann mit dieser allgemeinen Anziehungskraft nicht identisch sein, weil die Wirkungen der Verwandtschaft erst dann sich äufsern, wenn die Körper sich gegenseitig berühren. Die eigenthümliche Anziehung, welche chemisch differente Körper auf einander ausüben, erfolgt erst bei unmittelbarer Berührung oder doch wenigstens bei unmerklichen Abständen. Alles, was die innige Berührung zweier Körper befördert, befördert auch zugleich ihre gegenseitige Verwandtschaft. Bringen wir aber zwei feste (bei der vorhandenen Temperatur nicht verdampfende) Körper, welche sehr grofse Verwandtschaft zu einander haben, in eine geringe Entfernung von einander, so äufsern sie, so lange man auch die Beobachtung fortsetzen mag, doch niemals irgend eine gegenseitige chemische Wirkung.

Also unmittelbare Berührung ist erforderlich, wenn Körper sich chemisch anziehen sollen. Hiernach scheint es, als sei die chemische Anziehung, Verwandtschaft, identisch mit der Cohäsion und Adhäsion. Dafs dies nicht der Fall sei, ergiebt sich aus unserer Definition der Verwandtschaft, wonach sie in einer Anziehung verschiedenartiger (heterogener) Körper besteht. Cohäsion und Adhäsion nennen wir die anziehende Kraft, welche die gleichartigen Theile eines und desselben Körpers an einander bindet, und der Unterschied zwischen beiden Ausdrücken besteht blofs darin, dafs diese Kraft, wenn sie sich auf den Zusammenhang im Innern einer soliden Masse bezieht, Cohäsion, wenn sie sich hingegen nur auf die Oberfläche bezieht, Adhäsion genannt wird. Wenn wir z. B. ein Stück Blei zu zerkleinern versuchen, so setzt die Cohäsion des Bleis hierbei einen gewissen Widerstand entgegen, indem sie die einzelnen materiellen Theile der ganzen Masse zusammenhält. Berühren sich zwei Bleistücke mit glatten Oberflächen, so haften sie bekanntlich an einander, und wiewohl hier ebenfalls nur die Cohäsion sich wirksam zeigt, so bezeichnet man sie doch in der Regel durch den besonderen Ausdruck: Adhäsion.

Allein man spricht auch nicht selten von Adhäsion zwischen heterogenen Körpern. Man sagt z. B., die Eigenschaft des Wassers, auf einer Glasfläche sich zu verbreiten, sei eine Anziehung von Wasser- und Glastheilchen, sei Adhäsion. Unsere früher gegebene Definition von der chemischen Verwandtschaft bedarf also noch eines Zusatzes, in sofern wir sagen müssen: die Anziehung zwischen verschiedenartigen Körpern, welche wir Verwandtschaft nennen, bewirkt eine Veränderung in den Eigenschaften, in der Natur der sich anziehenden Körper. Dieser Umstand ist wesentlich und charakteristisch für die Erfolge der chemischen Verwandtschaft, da er nie bei Cohäsions- oder Adhäsionsäufserungen eintrifft. Zwei verschiedenartige Körper, wie Wasser und Glas, deren Theilchen einander adhäriren, bleiben in ihrer Natur ungeändert. Zwei Körper hingegen, welche chemische Verwandtschaft zu einander haben, ändern nach erfolgter Anziehung ihre Eigenschaften; sie verwandeln

sich in einen neuen homogenen Körper von oft ganz anderer Natur, und dabei hat es sich gezeigt, dafs, je stärker die Verwandtschaft ist, um so abweichender auch die Eigenschaften des Produkts sind. Wenn z. B. eine Säure und eine Basis sich chemisch anziehen, so verschwinden nach erfolgter Anziehung die Eigenschaften beider, und der neuentstandene Körper, das Salz, ist mit ganz anderen Eigenschaften begabt. Aus flüchtigen Körpern entstehen feuerbeständige; aus Schwefel und Kadmium, die beide flüchtig sind, das Schwefelkadmium, oder umgekehrt, aus feuerbeständigen flüchtige (Oxyde des Kohlenstoffs, viele Chlormetalle).

Aus farblosen Körpern entstehen gefärbte, aus gefärbten anders gefärbte Verbindungen; auch die Aenderung des Aggregatzustandes ist nicht selten. Auf diese Art sehen wir die Wirkungen der chemischen Anziehung oder Verwandtschaft wesentlich abweichen von denen der allgemeinen Anziehung, der Cohäsion und Adhäsion.

Da unmittelbare Berührung erfordert wird, wenn die Verwandtschaft in zwei Körpern wirksam werden, und einen neuen Körper, eine chemische Verbindung beider, hervorbringen soll, so wird die Verwandtschaft durch alle diejenigen Mittel befördert, welche die innige Berührung der Körper begünstigen. Feste (starre) Körper sind in diesem Aggregatzustande wenig geeignet, sich mit einander zu verbinden, weil ihren Theilchen die Beweglichkeit mangelt, vermöge welcher eine genaue Berührung herbeigeführt wird. Hier ist es also, wie wir sehen, die Cohäsion, welche der Verwandtschaft entgegenwirkt, und es bedarf daher solcher Mittel, welche die Cohäsion vermindern, damit die Verwandtschaft wirksam werden kann. Wir vermindern nun die Cohäsion fester Körper durch mechanische Mittel, indem wir sie zerreiben, pulvern, wiewohl wir sie dadurch nie ganz aufheben, da jedes Theilchen eines noch so feinen Pulvers doch immer noch eine gewisse körperliche Masse darstellt, deren Zerkleinerung unsere Hülfsmittel nicht gestatten. Deswegen sind die Fälle auch nicht häufig, in denen sich feste Körper durch blofses Zusammenreiben mit einander verbinden.

Beispiele. Reibt man feinzertheiltes metallisches Kupfer,

so wie man es durch Reduktion von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas erhält, mit Schwefelblumen zusammen, so vereinigen sich beide unter lebhafter Wärmeentwickelung zu Schwefelkupfer. Ein trocknes Gemenge von Salmiak und Kalk entwickelt gasförmiges Ammoniak. Ebenso äufsern trockne essigsaure Salze beim Zusammenreiben mit saurem schwefelsaurem Kali, cyansaures Kali und saures oxalsaures Kali, Schwefel und braunes Bleisuperoxyd eine gegenseitige Einwirkung.

Viel geeigneter ist der flüssige (tropfbarflüssige) Zustand der Körper für die Wirkungen der Verwandtschaft, und mithin auch für die Erzeugung chemischer Verbindungen. Denn die einzelnen Theilchen eines flüssigen Körpers besitzen eine grofse Beweglichkeit, vermöge welcher eine innige Berührung viel leichter zu Stande kommt. Wenn sich also zwei feste Körper mit einander verbinden sollen, so sucht man einen von ihnen, oder besser noch beide, in den flüssigen Zustand zu versetzen, und die meisten chemischen Verbindungen kommen in der That auf diese Art zu Stande. Diese Erfahrung hatte man in der Chemie schon längst gemacht, und daraus entstand die alte bekannte Regel: *corpora non agunt nisi fluida.*

Der flüssige Zustand wird in den Körpern hervorgebracht durch Auflösen oder Schmelzen, und man pflegt den Unterschied beider Operationen dadurch zu bezeichnen, dafs man sagt, durch die erstern entstehen Verbindungen auf nassem Wege, durch die letztern Verbindungen auf trocknem Wege. Um einen Körper aufzulösen, bedürfen wir eines Auflösungsmittels (Menstruum), um ihn zu schmelzen, der Wärme, welche man freilich auch nicht selten zur Beförderung der Auflösung zu Hülfe nimmt.

Beispiele. Beim Zusammenreiben von Schwefelblumen und Quecksilber entsteht eine chemische Verbindung, Schwefelquecksilber (Aethiops). Hier ist nur der eine Bestandtheil ein flüssiger Körper, weshalb auch ein anhaltendes, lange fortgesetztes Reiben erforderlich ist, um die Verbindung hervorzubringen. Versetzt man auch den Schwefel in flüssigen Zustand, schmilzt man ihn, oder löst man ihn zuvor auf, so verbindet er sich mit dem Quecksilber sehr schnell und leicht, wie die Darstellung des Zinnobers auf trocknem und nassem Wege

Schwefel durch Wärme flüssig, so werden die Verwandtschaften wirksam; es bilden sich Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali.

Die Wärme spielt überhaupt bei der chemischen Wirkung der Körper auf einander eine sehr wichtige Rolle, und zwar eine doppelte, indem sie in vielen Fällen die Verwandtschaft befördert, in anderen ihr entgegenwirkt. Und was von der Wärme in dieser Beziehung gilt, das gilt auch vom Licht. Die Wärme verbindet sich mit allen wägbaren Körpern; alle enthalten eine gewisse Quantität dieses unwägbaren Stoffes, die zwar durch das Thermometer sich nicht zu erkennen giebt, wohl aber bei dem Uebergange eines Körpers aus einem Aggregatzustande in einen anderen. Wir nennen diesen Wärmeantheil gebundene oder latente Wärme, und sehen einen Theil davon in den Zustand freier Wärme zurückkehren, wenn gasförmige Körper sich in flüssige, oder gasförmige und flüssige in feste verwandeln, während wir umgekehrt bemerken, daſs freie Wärme gebunden wird, wenn ein fester Körper sich in einen flüssigen, oder ein fester oder flüssiger sich in einen gasförmigen verwandelt.

Die Wirkung der Wärme, in sofern sie die Verwandtschaft befördert, ist theils eine direkte, theils eine indirekte. Direkt ist sie, z. B. wenn wir beobachten, daſs Metalle von Säuren leichter aufgelöst werden, wenn man die Säuren erhitzt; oder wenn wir sehen, daſs ein Gemenge von Schwefel und Kupfer, beide im pulverigen Zustande, bei gelindem, nicht bis zum Schmelzpunkt des Schwefels gesteigertem Erhitzen plötzlich unter lebhafter Licht- und Wärmeentwickelung in eine chemische Verbindung, Schwefelkupfer, übergeht. Indirekt ist die Wärme ein Beförderungsmittel der Verwandtschaft, indem sie die Körper in den flüssigen Zustand versetzt.

Auch der gasförmige Zustand ist im Ganzen sehr geeignet, die Verwandtschaft zu begünstigen, weil die einzelnen Theilchen gasförmiger Körper ihrem gegenseitigen Durchdrin-

üben, aufs innigste; sie verbreiten sich in einander, ohne dafs die Gegenwart eines Gases für die Verbreitung eines anderen in dem nämlichen Raum ein Hindernifs würde. Diese Eigenschaft gasförmiger Körper hat man **Diffusion** (Ineinanderverfliefsen) genannt. Und während flüssige Körper von verschiedenem specifischem Gewicht sich oft nur erst sehr allmälig zu einem homogenen Gemisch vereinigen (wenn man z. B. Alkohol und Wasser, Wasser und Säuren übereinander schichtet), geschieht dies bei gasförmigen Körpern mit grofser Schnelligkeit, so dafs, wenn man den Inhalt eines mit der schweren Kohlensäure und eines mit dem leichten Wasserstoffgas gefüllten Gefäfses so in Kommunikation setzt, dafs das Gefäfs mit der Kohlensäure zugleich das untere ist, man dennoch in sehr kurzer Zeit beide Gasarten in dem ganzen Raum gleichförmig gemischt findet.

Diese Eigenschaft der Gase mufs also die Aeufserung der Verwandtschaft zwischen solchen, welche überhaupt einer chemischen Einwirkung fähig sind, sehr erleichtern, und in der That weifs man, dafs viele gasförmige Körper sich bei unmittelbarer Berührung mit einander verbinden, oder im Allgemeinen auf einander einwirken.

Beispiele. Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas bilden Salmiak, kohlensaures und Ammoniakgas bilden kohlensaures Ammoniak; Chlor und ölbildendes Gas liefern Elaylchlorür, Stickstoffoxyd- und Sauerstoffgas bilden salpetrige Säure. In allen diesen Fällen äufsert sich die Verwandtschaft durch Bildung neuer Verbindungen bei blofser Berührung dieser Gase.

Zuweilen indessen entsteht die Verbindung zwischen zwei gasförmigen Stoffen erst bei Anwendung von Wärme. So mufs ein Gemisch von Sauerstoff- und Wasserstoffgas erst erhitzt oder entzündet werden, wenn die Verbindung beider Gase zu Wasser erfolgen soll. Dasselbe gilt auch von der Verbindung fester Körper mit gasförmigen. Während sich z. B. Phosphor und verschiedene Metalle mit Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur verbinden, erfolgt ihre Verbindung

mit Sauerstoff erst in höherer Temperatur. (Es ist bekannt, dafs die genannten Körper im Chlorgas von selbst verbrennen, im Sauerstoffgase hingegen eines vorhergehenden Entzündens oder Glühendmachens bedürfen.) Der elektrische Funken bewirkt die Verbindung gasförmiger Stoffe, insbesondere durch die dabei erzeugte sehr hohe Temperatur, vielleicht auch durch Compression.

In neuerer Zeit hat man die Erfahrung gemacht, dafs in mehreren Fällen die Verbindung zwischen gasförmigen Stoffen, die für sich nicht erfolgt, dadurch hervorgebracht wird, dafs man in das Gasgemisch gewisse feste Körper, z. B. metallisches Platin, bringt. Diese Körper haben keine chemische Wirkung, weder auf die einzelnen Gase noch auf die entstehende Verbindung. Ein vollkommen reines Platinblech bewirkt in einem Gemenge von 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Wasserbildung, in den Theilen des Gemenges nämlich, welche mit ihm in unmittelbare Berührung kommen. Hierbei erhitzt sich das Platin. Wendet man dies Metall in einem sehr porösen Zustande, als sogenannten Platinschwamm, an, so wirkt es so kräftig, dafs es sich bis zum Glühen erhitzt, und dadurch auch die entfernten Theile des Gemenges in einem Augenblick sich zu Wasser verbinden. In gleicher Art wirkt das Platin auf ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas, welches in Kohlensäure verwandelt wird, und auf Alkoholdampf, welcher mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemischt ist, wobei sich Essigsäure bildet. Als Ursache dieser eigenthümlichen Wirkung des Platins, welche in geringerem Grade sich auch bei anderen Metallen, bei der Kohle, bei gepulvertem Glase wiederfindet, nimmt man an, dafs an ihrer Oberfläche die Gase durch einen starken Grad von Adhäsion angezogen und verdichtet werden, wobei ihre Theilchen sich einander aufserordentlich nähern, und dafs theils hierdurch, theils durch die bei jeder Verdichtung frei werdende Wärme die Verbindung erfolgt. Unstreitig wird hier die Expansivkraft der Gase, welche, wie wir später noch sehen werden, der chemischen Anziehung hinderlich ist, durch die Adhäsion an der Oberfläche jener Körper bis zu einem gewissen Grade unmerklich.

Eine ähnliche Erscheinung bieten mehrere feste Körper, mehrere Metalle dar, wenn sie sich mit gasförmigen, z. B. dem Sauerstoff verbinden. Während diese Körper in ihrem gewöhnlichen compacten Zustande sich nur sehr langsam und zu einem geringen Theil an der Luft oxydiren, so geschieht dies augenblicklich und vollständig, wenn sie sich in einem sehr feinzertheilten, porösen Zustande befinden. Denn in diesem Falle berühren sich die einzelnen Metalltheilchen und der Sauerstoff in unendlich mehr Punkten, als dies sonst der Fall wäre, und durch diese innige Berührung wird die Verwandtschaft in hohem Grade befördert.

Beispiele. Blei, Eisen, Nickel, Kobalt u. s. w. sind Metalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff allerdings so grofs ist, dafs sie sich an der Luft oxydiren. Dies geschieht indessen, wenn sie sich in ihrem gewöhnlichen dichten Zustande befinden, nur sehr langsam und nur an der Oberfläche. Stellt man diese Metalle durch Reduktion ihrer Oxyde in Wasserstoffgas bei einer möglichst niedrigen Temperatur dar, so erhält man sie in aufserordentlich porösem Zustande, weil aus jedem kleinsten Theilchen des Oxyds der Sauerstoff entwichen ist, und die einzelnen Metalltheilchen durch die auf diese Art gebildeten Zwischenräume getrennt sind. In solchem Zustande verbinden sich die erwähnten Metalle mit dem Sauerstoff sehr leicht und vollständig, denn schon in der Luft entzünden sie sich von selbst (sind pyrophorisch) und verbrennen zu Oxyd.

Wie schon vorher bemerkt wurde, hat das Licht einen ähnlichen Einflufs auf die Entstehung chemischer Verbindungen, wie die Wärme, deren höhere Grade es begleitet. Mehrere gasförmige Körper verbinden sich nur mit Hülfe des Lichts mit einander, und das Gemenge aus gleichen Volumen Chlor- und Wasserstoffgas liefert hierzu einen Beleg. Während sich beide Gase im Dunklen nicht verbinden, geschieht dies im zerstreuten Tageslicht allmälig, im Sonnenlicht aber plötzlich und mit Detonation. Ebenso verbindet sich Chlorgas mit Kohlenoxydgas nur im Sonnenlicht, weshalb auch die entstehende Verbindung, das Chlorkohlenoxyd, von seinem Entdecker Phosgen genannt wurde. Dem Elaylchlorür (Oel des ölbildenden Gases) entzieht das Chlor im Sonnenlicht den ganzen Was-

dern oder aufzuheben, und dadurch chemische Verbindunge
zu zersetzen, näher kennen lernen, und bemerken hier nu
daſs es diese zersetzende Wirkung sogar häufiger als die ve
bindende äuſsert.

Manche Körper verbinden sich nicht oder schwierig d
rekt, wiewohl sie Verwandtschaft zu einander haben. Befi
det sich aber der eine von ihnen schon mit einem dri
ten in Verbindung, und diese wird bei Gegenwart des an
deren zersetzt, so erfolgt die Verbindung beider sogleic
A und *B* gehen für sich keine Verbindung ein; wird aber di
Verbindung *B*+*C* zersetzt, während *A* zugegen ist, so en
steht *A*+*B*. Da hier *A* an die Stelle von *C* tritt, so sag
man, eine solche Verbindung *A*+*B* sei durch Substitutio
entstanden; man nennt sie auch Verbindung auf indirek
tem Wege, Verbindung im *status nascens* (Entste
hungsmoment). Dabei zeigt es sich indessen immer, daſs
oder *B*, oder beide gasförmige Körper sind, deren Expansiv
kraft der Verwandtschaft entgegenwirkt. So läſst sich Stick
stoff mit Sauerstoff direkt nur schwierig zu Salpetersäure ve
einigen. Ist aber der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammonia
verbunden, und man setzt letzteres bei Gegenwart von Sauer
stoffgas einer höheren Temperatur aus, so bildet sich Salpe
tersäure. Der Stickstoff verbindet sich mit Chlor, Jod, Schwe
fel, Phosphor, Kohlenstoff und Metallen nicht direkt, und nu
bei der Einwirkung jener Stoffe auf Ammoniak. Jod verbin
det sich mit Sauerstoff gleichfalls nicht direkt, nur dadurch
daſs es Salpetersäure zersetzt. Wasser nimmt Sauerstoff nu
dadurch auf, daſs man gleichzeitig Baryumsuperoxyd zersetzt.

In vielen Fällen wird die Verbindung zwischen *A* und *B*
erst mit Hülfe mehrerer Körper hervorgebracht, indem neben
ihr noch andere Verbindungen sich bilden, zu deren einer
A+*B* entweder Verwandtschaft hat oder nicht.

Zink tritt nur dann an die Stelle des Wasserstoffs im
Wasser, wenn gleichzeitig eine Säure vorhanden ist, mit der

sich das entstehende Zinkoxyd verbinden kann. Sauerstoff- und Stickgas verbinden sich beim Erhitzen nur bei Gegenwart von Wasserstoffgas mit einander, weil hier die Verwandtschaft der Salpetersäure zu dem gleichzeitig gebildeten Wasser hinzukommt. Schweflige Säure entzieht der salpetrigen Säure Sauerstoff nur bei Gegenwart von Wasser, weil letzteres zu der sich bildenden Schwefelsäure Verwandtschaft hat. Stickstoff verbindet sich mit Metallen nicht leicht, wenn letztere in Ammoniakgas erhitzt werden. Sind sie dagegen mit Sauerstoff oder Chlor verbunden, so tritt der freiwerdende Wasserstoff an diese, und die Zersetzung erfolgt schon bei einer so niedrigen Temperatur, dafs Stickstoffmetalle sich bilden können.

Alle diese Erscheinungen, wobei die Verwandtschaft eines Körpers zu einem anderen die Ursache wird, dafs schon bestehende Verbindungen dadurch aufgehoben werden, werden wir später als Wahlverwandtschaft oder als prädisponirende Verwandtschaft kennen lernen.

Wir können hier nicht alle einzelnen Fälle erörtern, in denen eigenthümliche Verwandtschaftsäufserungen erfolgen. Oft zieht eine chemische Thätigkeit eine andere nach sich, die ohne sie nicht erfolgt wäre. Kupfer löst sich nicht in verdünnten Säuren; mit Zink, oder mit Zink und Nickel verbunden, löst es sich darin auf. Platin ist unauflöslich in Salpetersäure; mit Silber legirt, löst es sich auf. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf einer vermehrten Spannung des elektrischen Zustandes, in welchem, wie wir später sehen werden, alle Körper sich in dem Augenblick befinden, in welchem ihre Verwandtschaften sich äufsern, und chemische Verbindungen entstehen.

Nachdem wir nun die Wirkungen der Verwandtschaft und die Umstände kennen gelernt haben, welche sie befördern, so könnte die Frage entstehen, ob alle chemisch verschiedenen Körper zu einander Verwandtschaft haben? Diese Frage scheint *a priori* bejaht werden zu müssen, in sofern wir die Verwandtschaft als eine Anziehungskraft für die verschiedenen Arten der Materie überhaupt betrachten. Allein die Erfahrung beweist das Gegentheil. Nicht jeder Körper hat Verwandtschaft zu jedem anderen, und wiewohl schon früher gesagt wurde, dafs

insbesondere solche Körper sich gern mit einander verbinden, deren Eigenschaften einen gewissen Gegensatz zeigen, so ist es doch eine entschiedene Thatsache, dafs sie trotz dieses Gegensatzes eine gewisse Aehnlichkeit haben, welche in der Art ihrer Zusammensetzung begründet ist. Einfache Körper verbinden sich vorzugsweise nur mit einfachen, zusammengesetzte Körper nur mit zusammengesetzten, und zwar derselben Ordnung. (Vergl. den Abschnitt von den verschiedenen Ordnungen chemischer Verbindungen.) So verbinden sich vorzugsweise Oxyde, Schwefelmetalle, Salze unter einander, wiewohl diese Regeln vielfachen Ausnahmen unterworfen sind. Wenn es nun entschieden ist, dafs die Verwandtschaft zwischen den Körpern bald stark bald schwach ist, so wird es allerdings begreiflich, dafs sie zwischen vielen so schwach, so unmerklich sein könne, dafs sie unserer Wahrnehmung entgeht, und wir sie in diesen Fällen als nicht vorhanden betrachten dürfen.

Wir haben schon gesagt, dafs es ein Kriterium chemischer Verbindungen sei, dafs sie in ihren Eigenschaften von denen ihrer Bestandtheile abweichen. Allein es giebt noch ein anderes, unendlich wichtiger als jenes, welches wir indessen hier nur andeuten können, da seine Erläuterung einem späteren Abschnitt vorbehalten bleibt, der eigentlichen Stöchiometrie nämlich, oder der Lehre von den bestimmten Proportionen. Chemische Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile in gewissen unveränderlichen Gewichtsverhältnissen, und unter welchen verschiedenartigen Umständen sich eine und dieselbe chemische Verbindung auch erzeugen mag, so sind die relativen Mengen ihrer Bestandtheile doch stets genau dieselben. Wir können z. B. das Wasser auf mehrfache Art aus seinen beiden Bestandtheilen bilden, entweder durch ihre direkte Vereinigung, oder bei der Reduktion von Metalloxyden in Wasserstoffgas; immer hat es genau dieselbe Zusammensetzung; immer finden wir in 100 Gewichtstheilen Wasser 89 Gewichtstheile Sauerstoff und 11 Gewichtstheile Wasserstoff. Wenn sich Phosphorsäure durch Verbrennen von Phosphor in Sauerstoffgas bildet, so verbinden sich stets 100 Gewth. Phosphor mit 127,5 Gewth. Sauerstoff. Ist von dem einen oder dem anderen Bestandtheil ein

Uebermafs, eine gröfsere Menge, vorhanden, so bleibt diese unverbunden zurück, sie zeigt keine Affinität zu der neuentstandenen Verbindung.

Beständigkeit der Zusammensetzung ist folglich unter allen Umständen ein Hauptcharakter für chemische Verbindungen, und von ihr schliefsen wir stets auf das Dasein der letzteren. Erhalten wir z. B. bei einer chemischen Untersuchung einen neuen zuvor unbekannten Körper von constanter Zusammensetzung, so betrachten wir ihn in Folge dessen als eine neue chemische Verbindung.

Die Auflösungen, eine besondere Art von chemischen Verbindungen.

Wenn sich ein Metall in einer Säure auflöst, so entsteht dabei eine chemische Verbindung, denn es bildet sich dadurch ein neuer Körper, nach festen Verhältnissen zusammengesetzt, und mit besonderen Eigenschaften begabt, ein Metallsalz. Lösen wir aber irgend ein Salz in Wasser, Alkohol oder einer anderen Flüssigkeit auf, so entsteht die Frage: bildet sich auch in diesem Fall eine chemische Verbindung?

Wir müssen hierauf mit Nein antworten, wenn wir die im Vorhergehenden angeführten Charaktere chemischer Verbindungen in Betracht ziehen, insbesondere also veränderte Eigenschaften und constante Zusammensetzung, denn beide finden wir an dem Produkt der einfachen Auflösung eines Salzes in Wasser nicht. In einer Salzauflösung treffen wir die Eigenschaften des Salzes wieder, z. B. seine Farbe, und ferner sind die Gewichtsmengen von Salz und Wasser in einer Auflösung nicht constant, denn in einer und derselben Menge Wasser kann man von einem Salze bald mehr bald weniger auflösen, das Ganze bleibt immer eine Auflösung.

Diese Thatsachen beweisen also, dafs der Begriff der Auflösung nicht immer derselbe ist, da in manchen Fällen sich dabei chemische Verbindungen erzeugen, in anderen nicht. Diesen Unterschied hat man schon vor langer Zeit gefühlt, und deshalb vorgeschlagen, den Fall, wo ein fester Körper mit einem flüssigen eine chemische Verbindung erzeugt, Auflösung, *dissolutio*, zu nennen, und den, wo dies nicht geschieht,

beim Auflösen des Kupfers in Salpetersäure das salpetersau Kupferoxyd in dem Wasser der Säure gelöst. Aus diese Grunde werden wir auch den Unterschied zwischen Auflösun und Lösung nicht streng beibehalten, und mit Auflösung au wohl den Fall bezeichnen, wo keine chemische Verbindu entsteht.

Bekanntlich ist die Auflösungsfähigkeit eines flüssigen Kö pers für einen festen durch den Sättigungspunkt beschränk Lösen wir z. B. ein Salz in Wasser auf, so erreichen wir z letzt einen Punkt, bei welchem sich nichts mehr vom Sal auflöst; wir sagen dann, das Wasser sei mit dem Salze g sättigt, oder die Auflösung sei gesättigt. Es versteht sic dafs dieser Sättigungspunkt für jedes Salz ein anderer ist, u in dieser Hinsicht zeigen sich die gröfsten Verschiedenheite so dafs man von schwerlöslichen und leichtlöslichen Körpe spricht. Allein auch bei demselben Salze ist der Sättigung punkt verschieden nach der Temperatur, da eine bekannte E fahrung gelehrt hat, dafs die Auflöslichkeit mit der Temper tur zunimmt, so dafs heifsgesättigte Auflösungen beim Erkalt einen Theil des Aufgelösten wieder in fester Form, oft im kr stallisirten Zustande, absetzen.

Von dieser Regel machen indessen einige Körper ei bemerkenswerthe Ausnahme, in sofern zuweilen der Fall ei tritt, dafs die Wärme ihre Auflöslichkeit nicht vermehrt. S z. B. lösen 100 Th. Wasser bei jeder Temperatur 37 Th. Chlo natrium auf (Fuchs), wiewohl diese Angabe weder mit Ga Lussac's noch mit Unger's Versuchen (Journ. für prak Chem. VIII. 285.) übereinstimmt, welche eine zunehmende Lö lichkeit in der Wärme ergeben haben. Auch die schwefelsau Kalkerde rechnet man hieher. Es werden selbst Fälle ang führt, in denen ein Körper in der Wärme schwerlöslicher i als in der Kälte; so das Kalkhydrat nach der Angabe vo Dalton; ferner Manganchlorid, schwefelsaures Manganoxydu schwefelsaures Ceroxydul (nach Otto), salpetersaures Natro

(nach Marx). Diese Abweichungen von der allgemeinen Regel sind aber jedenfalls sehr selten, betreffen fast immer sehr schwerlösliche Körper, und sind oft das Resultat neuentstandener Verbindungen in der Auflösung (Löslichkeit des schwefelsauren Natrons), so dafs sie die Gültigkeit jener Regel kaum beschränken.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, einen Zusammenhang in der Löslichkeit eines Körpers mit seiner chemischen Zusammensetzung, seinem Atomgewicht, selbst seinem specifischen Gewicht nachzuweisen; indessen darf man nicht übersehen, dafs die Untersuchungen der Chemiker sich bisher nur selten auf diesen Gegenstand gerichtet haben. Nur so viel steht im Allgemeinen fest, dafs wasserhaltige Verbindungen (Salze mit Krystallwasser) in der Regel auflöslicher sind als wasserfreie. Bei einigen Salzen hat Gay-Lussac gefunden, dafs die Quantität, in welcher sie bei der Sättigung vom Wasser aufgenommen werden, der Temperatur proportional ist.

So fand er, dafs sich in 100 Th. Wasser vom Chlorkalium auflösen:

bei	0^0	C.	29,21	Th.
-	$19^0,35$	-	34,53	-
-	$52^0,39$	-	43,59	-

Es lösen also $19^0,35$ von diesem Salze 34,53 weniger $29,21 = 5,34$ Th. auf. Ferner $52^0,39 - 19^0,35 = 33^0,04$ lösen $43,59 - 34,53 = 9,06$ Th. auf.

Dafs die beiden Temperaturen $19^0,35$ und $33^0,04$ den dabei aufgelösten Salzmengen proportional sind, zeigt das Verhältnifs:

$$19^0,35 : 33^0,04 = 5,34 : x$$
$$x = 9$$

also fast genau, wie der Versuch gegeben hatte, nämlich 9,06 Theile.

Dieses Gesetz fand sich auch beim Chlorbaryum, dem schwefelsauren Kali und der schwefelsauren Talkerde bestätigt, während andere Salze ihm nicht unterworfen sind.

Wir würden uns von unserem Gegenstande zu weit entfernen, wenn wir hier den Einflufs untersuchen wollten, den mehrere Salze in einem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel

auf den Grad ihrer Löslichkeit gegenseitig ausüben. (H. Kopp, Einige über Löslichkeit, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV. 260.)

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs die Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten (welche nicht von Verbindungen und Zersetzungen begleitet ist) auf einer wirklichen gegenseitigen Anziehung beruht, auf einer Kraft, welche den festen Körper flüssig macht, und also der Cohäsion gerade entgegenwirkt, dadurch nämlich, dafs sie den festen Zustand aufhebt. Wenn wir gleich im Vorigen (S. 17.) zu dem Schlusse gelangten, das Produkt eines einfachen Auflösungsprozesses, z. B. die wässerige Auflösung eines Salzes, sei keine chemische Verbindung, so können wir doch nicht umhin, anzuerkennen, dafs die Bildung solcher Auflösungen von einer Kraft abhängt, deren Wirkungen mit denen der Verwandtschaft Aehnlichkeit haben. Das Auflösungsmittel mufs Verwandtschaft zu dem aufzulösenden Körper besitzen, die Anziehung beider mufs so grofs sein, dafs sie die Cohäsion des festen Körpers überwindet. Nicht jeder Körper ist in jedem anderen löslich. Und wenn wir bei den Produkten einfacher Lösung das Kriterium aller chemischen Verbindungen, eine Zusammensetzung nach bestimmten, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen, nicht fanden, so sehen wir andererseits, dafs der Zustand der Sättigung auch bei diesen einfachen Lösungen nicht erlaubt, dafs sich die beiden Körper, der aufgelöste und das Lösungsmittel in jedem beliebigen Verhältnisse vereinigen, dafs sie mithin keine willkürlichen Mischungen sein können.

Hierzu kommt noch ein anderer Umstand. Wir sahen, dafs diejenigen Körper, welche in Folge ihrer Verwandtschaft eine chemische Verbindung eingehen, in der Regel eine Analogie in ihrer Zusammensetzung zeigen, in sofern sich einfache Körper vorzugsweise mit einfachen, zusammengesetzte Körper vorzugsweise mit zusammengesetzten derselben Ordnung verbinden (Oxyde mit Oxyden, Haloidsalze unter sich, Amphidsalze unter sich). Diese Analogie ist auch bei den Produkten einfacher Lösung in vielen Fällen deutlich, in sofern wir bemerken, dafs das Lösungsmittel eine dem zu Lösenden analoge Natur besitzt. So lösen sich einfache Körper gern

und leicht in einfachen; die Metalle z. B. im Quecksilber zu mannigfaltigen Amalgamen; die auflöslichen Oxyde und Salze im Wasser; die Harze in ätherischen Oelen und Alkohol.

Gleichwie in chemischen Verbindungen die Bestandtheile sich gegenseitig aufs innigste durchdrungen haben, so finden wir dies auch bei den Lösungen. Feste Körper sind in ihnen gleichförmig verbreitet, und die Schwerkraft vermag nicht, auf sie besonders zu wirken. Direkte Erfahrungen haben nämlich gezeigt, dafs Salzlösungen, welche in hohen schmalen Gefäfsen lange Zeit aufbewahrt worden waren, in allen ihren Theilen, oben wie unten, denselben Gehalt beibehielten. — Ferner ist die Dichtigkeit von Lösungen immer gröfser als das arithmetische Mittel aus den Dichtigkeiten des Gelösten und des Lösungsmittels. Ihr Siedepunkt liegt höher als der des blofsen Lösungsmittels, so dafs ohne Zweifel eine Anziehungskraft zwischen den Theilchen des gelösten Körpers und des Lösungsmittels vorhanden ist.

Alle diese Umstände zusammengenommen führen zu dem Schlufs, dafs die einfachen Lösungen fester Körper in flüssigen ebenso gut Produkte der Verwandtschaft sind als die chemischen Verbindungen, wenngleich sich bei ihrer Bildung die Verwandtschaft minder wirksam gezeigt hat [1]). Und da wir aus Erfahrung wissen, dafs die Stärke der Verwandtschaft die verschiedensten Grade besitzt, so ist der Schlufs sehr wohl erlaubt, dafs die einfachen Lösungen gleichfalls chemische Verbindungen seien. Ja es dürfte wohl nicht einmal eine scharfe Grenze zwischen den wahren chemischen Verbindungen und den Lösungen vorhanden sein, und jedenfalls sind diese als die letzten Glieder in der Stufenreihe chemischer Verbindungen zu betrachten.

Im Verfolg dieser Betrachtungen könnte man die Ansicht geltend machen, dafs j e d e g e s ä t t i g t e L ö s u n g e i n e che-

1) Dafs die Verwandtschaft zwischen Lösungsmittel und Aufgelöstem nur schwach sei, geht daraus hervor, dafs sie schon durch Temperatureinflufs modificirt, selbst aufgehoben wird. (Heifs gesättigte Auflösungen krystallisiren beim Erkalten. Durch Abdampfen entfernt man das Lösungsmittel vollständig.)

schwächeren Grades, eine constante Zusammensetzung besitze[n] allein von den übrigen chemischen Verbindungen darin abwe[i]chen, dafs diese constante Zusammensetzung für jede Temp[e]ratur eine andere wäre.

Eine bei einer gewissen Temperatur gesättigte Salzlösun[g] ist nicht mehr gesättigt, sobald sie eine höhere Temperat[ur] annimmt. Nach der eben vorgetragenen Ansicht würde dies[e] Veränderung darin bestehen, dafs, indem sich die Temperat[ur] der Lösung erhöht, in ihr eine neue Verbindung des ang[e]wandten Salzes mit weniger Wasser sich bildet, mit sovi[el] nämlich, als die vorhandene Salzmenge bei dieser Temperat[ur] bedarf, um damit eine gesättigte Lösung zu bilden.

Wählen wir ein Beispiel. Eine bei 0° gesättigte wäss[e]rige Auflösung von salpetersaurem Baryt enthält auf 1 Th. de[s] Salzes 20 Th. Wasser. Eine bei 15° gesättigte Auflösung ent[]hält auf 1 Th. des Salzes 12,2 Th. Wasser. Wenn nun jen[e] bei 0° gesättigte Lösung bis 15° erhitzt wird, so ist sie nich[t] mehr gesättigt, da sie 7,8 Th. Wasser mehr enthält, als daz[u] nöthig sein würde. Wir können alsdann sagen, dafs sie au[s] einer flüssigen Verbindung von salpetersaurem Baryt mit Was[]ser (beide in dem Verhältnifs von 1:12,2), gemischt mit Was[]ser, bestehe.

Es ist übrigens für gewisse Fälle eine unbestrittene That[]sache, dafs der einfache Lösungsprozefs zuweilen wahre che[]mische Verbindungen zur Folge hat. Bringen wir Salz[e] oder überhaupt Verbindungen, welche mit Krystallwasser an[]schiefsen, in wasserfreiem Zustande in Wasser, so entsteh[t] eine Wärmeentwickelung, indem ein Theil des Wassers durc[h] seine Verbindung mit dem festen Salze seine latente Wärm[e] abgiebt (und wovon auch der chemische Prozefs wohl zum Thei[l] die Ursache sein mag). Wasserfreies Chlorcalcium, schwefel[]saures Natron, kohlensaures Kali bewirken eine Temperatur[]erhöhung, wenn man sie in Wasser bringt, weil sie dabei Hy[]drate bilden. Aber selbst wasserhaltige Körper verhalten sich

ebenso. Kalihydrat entwickelt beim Auflösen in Wasser viel Wärme, weil sich dabei ohne Zweifel ein neues Hydrat mit gröfserem Wassergehalt bildet.

Ein anderes Beispiel von der Entstehung und Zersetzung chemischer Verbindungen in der wässerigen Auflösung eines Salzes liefert das schwefelsaure Natron. Es ist bekannt, dafs dieses Salz, gleichviel ob wasserfrei oder wasserhaltig angewendet, in Wasser eine Auflösung bildet, deren Sättigungspunkt bei 33° C. liegt, so dafs Wasser von dieser Temperatur die gröfste Menge schwefelsauren Natrons aufzulösen vermag, und die Löslichkeit mit Erhöhung der Temperatur wieder abnimmt.

So werden folgende Mengen dieses Salzes (im wasserfreien Zustande berechnet) von 100 Th. Wasser aufgelöst:

Bei	0°	C.	5,02	Th.
-	25°,05	-	28,11	-
-	32°,73	-	50,65	-
-	45°,04	-	47,81	-
-	70°,61	-	44,35	-
-	103°,17	-	42,65	-

Nun ist es andererseits bekannt, dafs eine Auflösung dieses Salzes, wenn sie bei 33° krystallisirt, Krystalle vom wasserfreien Salze absetzt. Es scheint also, dafs das schwefelsaure Natron bei niederer Temperatur (bis 33°) in Form eines Hydrats aufgelöst sei, dafs aber diese Verbindung sich bei 33° zu zersetzen anfängt, indem wasserfreies Salz sich bildet, welches in Wasser schwerer löslich ist, und dessen Menge mit der Temperatur zunimmt, und so die abnehmende Löslichkeit zur Folge hat. Selensaures und schwefligsaures Natron zeigen dasselbe Verhalten.

Man darf also wohl annehmen, dafs die einfache Lösung auch feste chemische Verbindungen hervorbringt, und dafs ihre Produkte überhaupt in jedem Fall als chemische Verbindungen betrachtet werden können, deren Bildung auf einer besonderen, schwächeren Aeufserung der Affinität beruht.

Diese Ansicht erhält eine besondere Stütze durch die Versuche von Karsten über das Verhalten, welches die Salze bei ihrer gemeinschaftlichen Auflösung in Wasser zei-

gen [1]). Karsten zieht aus seinen Versuchen den Schlufs, dafs die festen Verhältnisse, welche die chemischen Verbindungen charakterisiren, auch bei den Auflösungen der Salze in Wasser angetroffen werden, nur mit dem Unterschiede, dafs das Verbindungsverhältnifs ein von der Temperatur abhängiges ist. Er fand nämlich, dafs wenn zwei Salze, aus welchen nicht ein schwer- oder unlöslicher Niederschlag durch Wechselzersetzung entstehen kann, die also ohne bemerkbare chemische Einwirkung sind, gemeinschaftlich in Wasser bis zur Sättigung aufgelöst werden, so dafs von beiden ein Theil ungelöst bleibt, dafs alsdann beide bei einer bestimmten Temperatur sich stets in demselben Verhältnifs in der Auflösung vorfinden.

Hierbei treten drei verschiedene Fälle ein:

1) Das Salz *A* sondert einen Theil des Salzes *B* aus dessen gesättigter Auflösung, und umgekehrt, *B* sondert einen Theil von *A* aus dessen gesättigter Auflösung aus, damit das bestimmte Verhältnifs von *A*:*B* eintrete. Er nennt dies: Auflösung mit wechselseitiger Absonderung. Hierher gehören: Chlornatrium und Chlorammonium — Chlornatrium und salpetersaures Natron — Chlornatrium und Chlorkalium — Chlornatrium und Chlorbaryum — Chlorkalium und Chlorammonium — Chlorbaryum und Chlorammonium — Chlorbaryum und Chlorkalium — Chlorammonium und salpetersaures Ammoniak.

2) Das Salz *A* löst sich in der gesättigten Auflösung von *B* in derselben Menge auf, wie in dem Wasser, welches zur Auflösung von *B* diente, scheidet aber dabei einen Theil von *B* ab. Umgekehrt löst sich von *B* in einer gesättigten Auflösung von *A* weniger auf, als in dem dazu angewandten Wasser, und es scheidet von *A* nichts ab. Karsten nennt dies: Auflösung mit einseitiger Absonderung. Sie tritt zwischen folgenden Salzen ein: salpetersaures Natron und salpetersaurer Baryt — salpetersaures Natron und salpetersaures Bleioxyd — salpetersaures und schwefelsaures Kali — salpetersaures und

1) Berichte der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom J. 1840. S. 226 u. 242. Auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII. S. 247 und 367.

schwefelsaures Natron — Chlorkalium und salpetersaures Kali — salpetersaures Kali oder Natron und salpetersaures Ammoniak — Chlornatrium und schwefelsaures Natron u. s. w.

3) Das Salz *A* löst sich in der gesättigten Auflösung von *B*, und umgekehrt auf, ohne dafs in beiden Fällen eine Abscheidung stattfände. Karsten nennt dies: Auflösung ohne Absonderung. Aber das Verhältnifs von *A* : *B* ist in beiden Fällen nur dann stets dasselbe, wenn man beide Salze im Ueberschufs anwendet, weil die gesättigte Auflösung von *B* dadurch, dafs sie *A* auflöst, nicht mehr gesättigt bleibt, sondern von Neuem eine gewisse Quantität von *B* auflösen kann, und umgekehrt. Hierher gehören sehr viele Salze, z. B. salpetersaures Kali und salpetersaures Bleioxyd — salpetersaures Kali und Chlornatrium oder Chlorammonium — salpetersaures Kali und salpetersaures Natron — schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali — schwefelsaures Natron und salpetersaures Kali — salpetersaures Bleioxyd und salpetersaures Ammoniak u. s. w.

Es wäre interessant, zu wissen, in wiefern solche (für eine gegebene Temperatur) constante Verhältnisse sich mit der Temperatur ändern.

Wir haben bisher ausschliefslich die Auflösungen fester Körper in flüssigen in Betracht gezogen, und es bleibt daher noch übrig, auch den Fall zu erwähnen, wo flüssige oder gasförmige Körper sich in Flüssigkeiten auflösen.

Was zuvörderst die Auflösungen flüssiger Körper in anderen flüssigen betrifft; so gilt hier gleichfalls das von der Auflösung fester Körper Gesagte. Nicht jede Flüssigkeit löst sich in jeder anderen auf; wir beobachten häufig einen Sättigungspunkt. Dabei treten aber beide Flüssigkeiten gegenseitig als Auflösungsmittel auf. Wenn man z. B. Aether und Wasser zusammenschüttelt, so erhält man nicht nur eine gesättigte Auflösung von Aether in Wasser, sondern der darüber stehende Aether ist eine gesättigte Auflösung von Wasser in Aether.

Dafs auch bei der Auflösung flüssiger Körper wahre chemische Verbindungen entstehen, hat die Erfahrung gelehrt, und ihre Bildung zeigt sich häufig durch eine Aenderung in der

Dichtigkeit, in sofern bald eine Ausdehnung, bald eine Zusammenziehung stattfindet. So bei dem Vermischen von Schwefelsäure und Wasser, wobei Hydrate sich bilden, die nach einfachen Verhältnissen zusammengesetzt sind. Ganz ähnlich verhalten sich zwei geschmolzene Metalle, aus deren Auflösung beim Erstarren nicht selten eine bestimmte Verbindung herauskrystallisirt. Auch die Beobachtung, dafs das Erkalten solcher flüssigen Metallgemische nicht gleichmäfsig erfolgt, und dafs der Punkt der gröfsten Dichtigkeit einem Gewichtsverhältnifs der Bestandtheile nach einfachen Proportionen (d. h. den Atomgewichten oder deren Multiplen) entspricht, beweist die Bildung chemischer Verbindungen.

Allein es giebt viele Fälle, in denen sich zwei Flüssigkeiten in jedem beliebigen Verhältnisse mit einander vermischen lassen.

Offenbar stehen wir hier an der Grenze chemischer Verbindungen, wo die Ursache, welche sie hervorbrachte, die Verwandtschaftskraft, sich so schwach äufsert, dafs ihre Wirkung fast verschwindet, wiewohl die kleinsten Theilchen der beiden Körper sich noch immer aufs innigste gegenseitig durchdrungen haben. Die Erfahrung hat bisher noch nicht zu entscheiden vermocht, ob in jedem willkürlichen Gemisch zweier Flüssigkeiten festere Verbindungen enthalten sind, gemischt mit einem Ueberschufs der einen oder der anderen [1]).

Die Auflösung gasförmiger Körper in flüssigen läfst sich von einem ähnlichen Gesichtspunkte aus betrachten. Wir bezeichnen sie gewöhnlich als Absorption, und es ist bekannt, wie grofs dabei der Einflufs der Temperatur und des Drucks ist, wie eine erhöhte Temperatur die Absorption ver-

1) Hierher gehört auch die bekannte Erscheinung, dafs manche (an Krystallwasser reiche) Salze sich in jeder beliebigen Menge Wasser auflösen. Dabei steigt der Siedepunkt der Auflösung immer höher, und überschreitet bald den Punkt, bei welchem das Salz für sich in seinem Krystallwasser schmilzt. Man behält dann bei willkürlich vermehrtem Zusatz des Salzes dennoch eine klare homogene Lösung. — Es ist jedoch einleuchtend, dafs man es hier nicht mit einer blofsen einfachen Lösung, sondern mit einem Gemenge, aus der gesättigten Salzlösung und dem geschmolzenen Salze, zu thun habe.

mindert, ein erhöhter Druck sie vermehrt. Die Entstehung chemischer Verbindungen ist dabei in vielen Fällen unzweifelhaft; aber auch ganz allgemein scheint bei dieser Art der Auflösung ein geringerer Grad von Affinität zwischen der Flüssigkeit und dem gasförmigen Körper vorhanden zu sein, und in allen Fällen eine chemische Verbindung schwächeren Grades zu erzeugen, die dann freilich mit einem Ueberschufs des Lösungsmittels gemengt sein kann.

Ueber diesen Gegenstand siehe den Artikel: Absorption in Liebig's und Poggendorff's Handwörterbuche der Chemie. Bd. I. S. 10.

Von der Zersetzung chemischer Verbindungen. Stärke und Ordnung der Verwandtschaft.

Wenn sich in Folge der Verwandtschaft zwei Körper mit einander verbunden haben, so bleiben sie nicht für immer in Verbindung, sondern sie können sich unter Umständen auch wieder trennen; die Verbindung ist dann zersetzt.

Die Umstände, welche die Zersetzung chemischer Verbindungen veranlassen können, sind mehrfacher Art. Es sind insbesondere: Wärme, Licht, Elektricität und endlich die Verwandtschaft selbst. Wenn wir im Folgenden die Wirkung derselben einzeln betrachten, so soll damit keinesweges gesagt sein, dafs sie immer für sich auftreten. Im Gegentheil führt eine genauere Betrachtung aller chemischen Zersetzungserscheinungen die Ueberzeugung herbei, dafs in den meisten Fällen mehrere Umstände gleichzeitig dabei wirksam sind, ja wir werden später sehen, dafs die Elektricität als beständiger Begleiter jeder Aufhebung des chemischen Gleichgewichts betrachtet wird. (S. die Entwickelung der elektrochemischen Theorie.)

Die Wärme, welche wir früher schon als die Verwandtschaft begünstigend erwähnt hatten, übt bei weitem in den meisten Fällen die entgegengesetzte Wirkung auf chemische Verbindungen aus, indem sie dieselben in ihre Bestandtheile zersetzt. So zerfallen die Oxyde der edlen Metalle, des Goldes, Silbers und Quecksilbers, durch Erhitzen in Metall und Sauerstoffgas. Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor, Jod, Silber, Quecksilber, Gold zerlegen sich beim Erhitzen

rend die Kohlensäure entweicht. Phosphorsaures Ammonia zersetzt sich beim Erhitzen in Phosphorsäure, welche zurück bleibt, und in Ammoniak, welches entweicht.

In allen diesen Fällen wird ein Bestandtheil gasförmig der zuvor in der festen Verbindung auch in festem Zustand enthalten war. Indem die Wärme bei allen flüchtigen Kör pern den Gaszustand herbeiführt, wird sie eine Zersetzung ver anlassen, wenn die Verwandtschaft der beiden Bestandtheil geringer ist, als die Anziehung zwischen dem flüchtigen un der Wärme. Dafs dies nicht immer der Fall sei, ergiebt sic aus unzähligen Beispielen. So werden nicht alle Metalloxyd nicht alle kohlensauren Salze durch Hitze zersetzt, weil i vielen die Verwandtschaft hinreichend grofs ist. Eben so leich begreift man aber auch, dafs in jedem einzelnen Fall erst ein gewisse Intensität der Wärme die Verwandtschaft aufzuheben vermag; denn viele Verbindungen erfordern zu ihrer Zersetzun eine höhere Temperatur. Kohlensaurer Kalk verliert sein Kohlensäure schon beim Rothglühen, kohlensaurer Baryt ers beim Weifsglühen.

Die zahlreichen organischen Verbindungen, in welchen wie wir später sehen werden, nicht die unorganischen Ele mente, sondern gewisse Verbindungen derselben (Radikale die unmittelbaren Bestandtheile sind, werden durch die Wärm gleichwie durch andere zersetzende Kräfte stets zersetzt, wo bei indessen sehr selten diese ihre eigentlichen Bestandtheil zum Vorschein kommen, weil sie selbst dabei eine Zersetzung erleiden, und zur Bildung von einfacheren Verbindungen An lafs geben. Wegen dieser complicirten Natur der Erscheinun gen übergehen wir absichtlich ihre Betrachtung für jetzt noch und behalten sie für einen späteren Abschnitt auf.

Das Licht wirkt in ganz ähnlicher Art zersetzend au chemische Verbindungen ein. So erleiden Chlor-, Jod- und Bromsilber am Lichte eine Zersetzung, indem sie sich schwär zen, und mehrere Quecksilbersalze, auch das Quecksilberoxyd

oxyd und Quecksilberoxydul verwandeln sich in regulinisch
Metalle. Viele Farbestoffe werden am Lichte gebleicht.

Die Elektricität ist vorzugsweise geeignet, die Ver-
wandtschaft aufzuheben, und ein hinreichend starker elektri-
scher Strom zersetzt unter günstigen Umständen wohl alle che-
mischen Verbindungen. H. Davy's Genie erkannte diese au-
ſserordentliche Wirkung elektrischer Ströme, und die Entdek-
kung der zusammengesetzten Natur der Alkalien und Erde
war das glänzende Resultat seiner Versuche. Wir werde
das Verhältniſs der Elektricität zu chemischen Verbindunge
bei dem chemischen Prozesse und der Entwickelung der elek-
trochemischen Theorie ausführlich erörtern.

Die Verwandtschaft selbst ist die vorzüglichste Ur-
sache der Zersetzung chemischer Verbindungen, in sofern di
Anziehung verschiedenartiger Substanzen, worin eben die Ver-
wandtschaft besteht, nicht zwischen allen Körpern gleich groſ
ist, sondern unendlich viele Abstufungen in ihrer Intensitä
zeigt. Ein Körper *A*, der Verwandtschaft zu anderen Körper
B, ***C***, ***D*** u. s. w. hat, zeigt eine ungleich groſse Verwandt-
schaft zu ihnen. Sie sei am schwächsten zwischen *A* und ***B***
stärker zwischen *A* und ***C***, und am stärksten zwischen *A* un
D. Deswegen wird die Anziehung zwischen *A* und ***B*** aufge-
hoben, wenn die Verbindung ***A*+*B*** mit dem Körper ***C*** un-
ter geeigneten Umständen in Berührung kommt, und *A* folg
der gröſseren Anziehung von ***C***. ***A*+*B*** wird also durch
zersetzt, und ***B*** wird ausgeschieden, während sich ***A*+**
bildet, und ebenso wird ***A*+*C*** durch ***D*** zersetzt, so daſs
ausgeschieden wird, und ***A*+*D*** sich bildet.

Allerdings wäre es richtiger, bei dieser Demonstration vo
den Thatsachen auszugehen. Wir machen die Beobachtung
daſs eine Verbindung ***A*+*B*** durch einen Körper ***C*** zersetz
wird, und um diesen Vorgang zu erklären, so stellen wi
uns vor, daſs die Ursache davon die gröſsere Anziehung zwi-
schen *A* und ***C*** sei.

In sofern nun die Verwandtschaft im Stande ist, scho

hat, von dem er am meisten angezogen wird.

Die Verwandtschaft hat also die verschiedensten Abstu fungen, und die Zersetzung chemischer Verbindungen beweis dies durch unzählige Beispiele. Die Erfahrung hat nun Zwei erlei insbesondere hierbei gelehrt:

1) **Die Verwandtschaft der Körper ist um so gröfser, je gröfser die Unterschiede in ihren chemischen Eigenschaften sind.**

An Beweisen für diesen Satz ist die Chemie reich. Man darf sich nur erinnern, wie vielfach die Verbindungen der Metalle mit nichtmetallischen Körpern, mit Sauerstoff, Schwefel Chlor u. s. w. sind; wie nur solche Sauerstoff- und Schwefelverbindungen sich unter einander verbinden, die saure und basische Charaktere zeigen. Solche Körper hingegen, deren chemische Natur sich sehr ähnlich ist, verbinden sich nur schwierig mit einander, und die entstehenden Verbindungen sind im Allgemeinen leicht zersetzbar. Dies gilt z. B. von Chlor, Brom und Jod; vom Schwefel, Selen und Tellur; von vielen Metallen, insbesondere solchen, die gewisse natürliche Gruppen bilden, wie Platin, Iridium und Palladium; Molybdän, Wolfram Vanadin und Chrom u. s. w. Entschiedene Säuren oder entschiedene Basen vereinigen sich selten unter einander.

2) **Die Stärke der Verwandtschaft vermindert sich in dem Mafse, als die Körper eine zusammengesetztere Natur annehmen.**

Zwischen einfachen Körpern ist die Verwandtschaft im Allgemeinen am gröfsten; ihre Verbindungen (Verbindungen erster Ordnung) vereinigen sich nicht so innig, und die daraus wieder hervorgehenden Verbindungen (Verbindungen zweiter Ordnung) zeigen unter einander eine noch schwächere Verwandtschaft, so dafs sehr bald eine Grenze eintritt, über welche hinaus die Verwandtschaftsäufserungen unmerklich werden. (Vergl. die verschiedenen Verbindungsordnungen der Körper im zweiten Abschnitt.)

Einige Verbindungen sind so leicht zersetzbar, dafs si
sich nach kurzer Zeit von selbst zersetzen, entweder in ein
fachere Bestandtheile oder in ihre Elemente. So zerlegen sic
chlorsaures und bromsaures Ammoniak bald von selbst, unte
heftiger Detonation, indem die Verwandtschaften zwischen ih
ren Bestandtheilen sich ändern, und festere einfachere Verbin
dungen entstehen.

Die Regel, dafs die Verwandtschaft sich im Verhältnif
der zusammengesetzten Natur der Körper vermindert, erleide
indessen Ausnahmen, so dafs man nicht sagen darf, die Ver
wandtschaft zwischen zwei einfachen Körpern sei *immer* grö
fser als zwischen ihren Verbindungen; jene Regel gilt nur fü
die Mehrzahl der Fälle.

Die Erfahrung, welche gezeigt hat, dafs ein Körper z
verschiedenen anderen einen verschiedenen Grad von Verwandt
schaft besitzt, kann auch die *relative* Stärke der Verwandt
schaft dieser verschiedenen Körper zu dem gegebenen feststel
len; sie kann ausmitteln, wie man diese Körper zu ordne
hätte, wenn man mit demjenigen anfangen wollte, der di
stärkste, oder mit dem, welcher die schwächste Verwandtscha
zu dem gegebenen Körper hat. Hat ***A*** Verwandtschaft zu ***B***
C, ***D***, und wir finden, dafs die Verbindung ***A+B*** durch ***C***
A+C durch ***D*** zersetzt wird, so folgt hieraus, dafs diese dre
Körper hinsichtlich ihrer Verwandtschaft zu ***A*** die Reihenfolg
D, ***C***, ***B*** bilden, in welcher die einzelnen Glieder mit *ab-
nehmender* Verwandtschaft auf einander folgen, oder ***B***, ***C***, ***D***
in welcher sie mit *zunehmender* Verwandtschaft an einande
gereiht sind.

Bringt man Jod mit Schwefelwasserstoff in Berührung, s
verbindet sich das Jod mit dem Wasserstoff, und der Schwe
fel scheidet sich ab. Jodwasserstoff wird wiederum durch Bro
zersetzt, indem sich Bromwasserstoff bildet, und diese Ver
bindung, mit Chlor in Berührung, zerlegt sich von Neuem, in
dem das Brom vom Chlor ausgetrieben wird, und Chlorwas
serstoff entsteht. Der Wasserstoff hat also eine geringere Ver

wandtschaft zum Schwefel als zum Jod, eine geringere zum Jod als zum Brom, und eine geringere zum Brom als zum Chlor, und der relative Verwandtschaftsgrad des Schwefels und der drei Salzbilder zum Wasserstoff wird durch die beiden Reihen:

Schwefel	oder	Chlor
Jod		Brom
Brom		Jod
Chlor		Schwefel

bezeichnet, in deren erster sie mit zunehmender, in deren zweiter sie hingegen mit abnehmender Verwandtschaft geordnet sind.

Wählen wir als ein anderes Beispiel die Verwandtschaft der Alkalien und Erden zur Schwefelsäure, so ist die Reihe folgende:

Baryterde
Strontianerde
Kali
Natron
Kalkerde
Talkerde
Ammoniak,

so dafs Baryterde die stärkste, Ammoniak die schwächste Verwandtschaft zur Schwefelsäure hat, weil die Erfahrung lehrt, dafs das schwefelsaure Salz irgend einer in dieser Reihe vorkommenden Basen durch die vorhergehende Basis zersetzt wird. So zerlegt Kalkerde die schwefelsaure Talkerde, während schwefelsaures Ammoniak von Talkerde zerlegt wird.

Diese Reihen hat man Verwandtschaftsreihen genannt; sie bezeichnen die Verwandtschaftsordnung mehrerer Körper zu einem gegebenen. Dafs ihre Kenntnifs für den Chemiker und für die Praxis sehr wichtig sei, ist leicht einzusehen, und deswegen sind sie schon früh ein Gegenstand der besonderen Aufmerksamkeit gewesen. Etienne François Geoffroy lieferte zuerst eine Zusammenstellung solcher Reihen in seinen Verwandtschaftstafeln (in den Abhandlungen der Pariser Akademie vom Jahre 1718) unter dem Titel: *Tables des différens rapports observés en chimie entre différentes substances*, und ihm folgten bald andere Chemi-

ker, welche sich mit Aufsuchung der Verwandtschaftsordnung der Stoffe beschäftigten, und unter denen wir insbesondere Gellert, Wenzel [1]), Bergman [2]) und Kirwan nennen [3]).

1) Lehre von der Verwandtschaft der Körper. Dresden 1777. — 2) De attractionibus electivis in seinen Opuscul. phys.-chem. Vol. III. — 3) Physisch-chemische Schriften, übersetzt von Crell. 1783 und 1785.

So schätzbar nun auch die Versuche der genannten Chemiker und Anderer, die dasselbe Ziel verfolgten, sind, so haben doch die Verwandtschaftstafeln für die Anwendung einen sehr beschränkten Nutzen, weil, wie wir später sehen werden, manche Nebenumstände auf die Verwandtschaft Einfluſs haben, und oft im Stande sind, die Verwandtschaftsordnung ganz umzukehren, so daſs die Zahl der Ausnahmen sehr groſs wird. Alle Verwandtschaftsreihen sind nur unter gewissen Bedingungen richtig, und es ist durchaus unmöglich, alle die Verwandschaft der darin verzeichneten Stoffe modificirenden Umstände gleichzeitig mit zu berücksichtigen. Deswegen hat man auch in neuerer Zeit diesen Gegenstand nicht besonders verfolgt.

Um nur ein Beispiel anzuführen, wählen wir die Verwandtschaft von Talkerde und Ammoniak zur Schwefelsäure. Erhitzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak mit Talkerde, so bildet sich schwefelsaure Talkerde, und Ammoniak wird frei. Die Talkerde hat also gröſsere Verwandtschaft zur Schwefelsäure als das Ammoniak. Andererseits bemerkt man, daſs wenn zu einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde Ammoniak gesetzt wird, sich Talkerde niederschlägt, und schwefelsaures Ammoniak sich bildet. In diesem Fall hat das Ammoniak gröſsere Verwandtschaft zur Schwefelsäure als die Talkerde, so daſs das Resultat in beiden Fällen sich geradezu widerspricht. Wir kommen später auf die Erklärung solcher Differenzen zurück.

Von den Verwandtschaftsgesetzen.

In dem Folgenden lernen wir gewisse Regeln kennen, welche bei Verwandtschaftsäuſserungen häufig wiederkehren, und deswegen mit einigem Recht als Gesetze betrachtet werden dürfen.

I. Die Verwandtschaft zweier Körper, welche sich in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden, ist in diesen verschiedenen Verbindungsstufen oft von verschiedener Stärke.

Wir haben bisher des Falles noch nicht gedacht, daſs 2 Körper sich in mehr als einem Verhältniſs mit einander verbinden können. Die daraus hervorgehenden verschiedenen Verbindungsstufen stellen immer eigenthümliche, selbstständige Körper dar, die in ihren Eigenschaften einander oft nicht einmal sehr ähnlich sind. Man darf sich hierbei nur an die 5 verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans erinnern, unter denen sich Basen und Säuren finden. Wir sehen also daraus, daſs chemische Verbindungen nicht bloſs durch die Vereinigung zweier chemisch differenten Körper zu Stande kommen, sondern auch durch die Vereinigung der nämlichen Körper in verschiedenen Gewichtsverhältnissen. Wenn sich auf diese Art ein Körper A mit einem anderen B in 3 Verhältnissen verbindet, und in der niedrigsten Verbindungsstufe $1A = A$ mit $1B = B$ verbunden ist, so ist der gewöhnlichste Fall der, daſs die zweite aus $A + 2B$, die dritte aus $A + 3B$ besteht. (S. die Lehre von den multiplen Proportionen.) Unsere oben ausgesprochene Regel sagt nun, daſs die Verwandtschaft zwischen A und B verschieden sei von der zwischen A und $2B$ oder A und $3B$, so daſs z. B. $B (= 1B)$ gröſsere Verwandtschaft zu $A (= 1A)$ hat, als $2B$ zu A, mit anderen Worten, daſs die Verbindung $A + B$ eine festere, innigere sei als $A + 2B$; oder umgekehrt die Verwandtschaft zwischen $2B$ und A gröſser sei als zwischen B und A, so daſs $A + 2B$ die festere Verbindung wäre.

Beispiele: 1) für den Fall, wo A eine gröſsere Verwandtschaft zu $1B$, als zu einer gröſseren Menge von B hat. Das Mangan verbindet sich mit dem Sauerstoff in 5 verschiedenen Verhältnissen. Setzen wir in allen die Menge des Mangans $= 1$ Mn, und in der niedrigsten, dem Oxydul, die Menge des Sauerstoffs $= 1$ O, so ist in der zweiten diese Menge die $1\frac{1}{2}$fache, in der dritten die Doppelte u. s. w., nach folgendem Schema:

Manganoxydul	$=1\,Mn+1\ O$
Manganoxyd	$=1\,Mn+1\frac{1}{2}O$
Mangansuperoxyd	$=1\,Mn+2\ O$
Mangansäure	$=1\,Mn+3\ O$
Uebermangansäure	$=1\,Mn+3\frac{1}{2}O$

In diesen verschiedenen Oxydationsstufen ist die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu dem Mangan nicht dieselbe; sie nimmt im Allgemeinen ab mit zunehmender Menge des ersteren, so dafs die höheren Stufen auch die leichter zersetzbaren sind. Vergleichen wir zwei der derselben unter einander, z. B. Manganoxyd und Manganoxydul, so ist es bekannt, dafs das Oxyd sich bei vielen Gelegenheiten wohl zu Oxydul, nicht aber zu Metall reducirt (z. B. durch Erhitzen in Wasserstoffgas), woraus wir schliefsen, dafs das Mangan eine gröfsere Verwandtschaft zu 1 O als zu $1\frac{1}{2}$ O habe. Aehnlich verhält sich das Eisen, dessen Oxyd $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff enthält, als das Oxydul; auch hier verwandelt sich das Oxyd in vielen Fällen, wo ihm Sauerstoff entzogen wird, nur in Oxydul, nicht in metallisches Eisen. Zweifach schwefelsaures Kali verliert beim Glühen, selbst schon beim Auflösen in heifsem Wasser die Hälfte seines Gehalts an Säure. Kohlensäure verliert leicht die Hälfte ihres Sauerstoffs, indem sich Kohlenoxydgas bildet; höchst selten zerfällt sie in Kohle und Sauerstoff.

2) Für den Fall, wo *A* eine geringere Verwandtschaft zu 1 ***B*** als zu einer gröfseren Menge von ***B*** hat. Quecksilberoxydul reducirt sich bei weitem leichter als Quecksilberoxyd, welches doppelt so viel Sauerstoff enthält; Zinnoxydul leichter als Zinnoxyd. Die Ueberchlorsäure ist bei weitem weniger leicht zersetzbar, als die Chlorsäure und die übrigen niederen Oxydationsstufen des Chlors.

II. Wenn zwei Körper *A* und ***B*** zu einem dritten Körper ***C*** Verwandtschaft haben, die Verwandtschaft von *A* zu ***C*** aber gröfser ist, als die von ***B*** zu ***C***, und *A* und ***B*** in derjenigen Menge vorhanden sind, welche nöthig ist, um entweder blofs die Verbindung *A*+***C*** oder die Verbindung ***B***+***C*** zu bilden, so theilt sich ***C*** zwischen *A* und ***B*** so, dafs es *A* und ***B***

in dem Verhältnifs ihrer respectiven Verwandtschaftsstärke aufnimmt.

Hat z. B. *A* zu *C* eine doppelt so grofse Verwandtschaft als *B* zu *C*, so theilt sich *C* zwischen *A* und *B* in dem Verhältnifs von 2 : 1, d. h. $\frac{2}{3}$ von ihm verbinden sich mit $\frac{2}{3}$ von *A*, und $\frac{1}{3}$ von ihm mit $\frac{1}{3}$ von *C*, so dafs $\frac{1}{3}$ von *A* und $\frac{2}{3}$ von *B* unverbunden übrig bleiben.

Beispiel. Baryterde (=*A*) und Kali (=*B*) haben beide Verwandtschaft zur Schwefelsäure (=*C*). Nehmen wir nun an, dafs die Verwandtschaft des Baryts zur Schwefelsäure doppelt so grofs sei als die des Kalis zu dieser Säure, und setzen wir voraus, dafs 956 Gewth. Baryt, 590 Th. Kali und 500 Th. Schwefelsäure zusammentreffen, d. h. so viel von beiden Basen, als nöthig ist, um entweder blofs schwefelsauren Baryt oder blos schwefelsaures Kali zu bilden [1]), so sagt die eben aufgestellte Verwandtschaftsregel, dafs $\frac{2}{3}$ von 500 Th. Schwefelsäure, d. h. $333\frac{1}{3}$ Theile, sich mit $\frac{2}{3}$ von 956 Th. Baryt $=637\frac{1}{3}$ Th. verbinden werden (woraus $333\frac{1}{3}+637\frac{1}{3}=970\frac{2}{3}$ Th. schwefelsaurer Baryt entstehen), und dafs ferner $\frac{1}{3}$ von 500 Th. $=166\frac{2}{3}$ Th. Schwefelsäure an $\frac{1}{3}$ von $590=196\frac{2}{3}$ Th. Kali treten (woraus $166\frac{2}{3}+196\frac{2}{3}=363\frac{1}{3}$ Th. schwefelsaures Kali entstehen).

Die Richtigkeit dieser Regel läfst sich nur ganz allgemein erweisen, da wir keine Mittel besitzen, die relative Verwandtschaftsstärke zweier Körper gegen einen dritten durch Zahlen zu bestimmen, aber, in ihrer Allgemeinheit aufgefafst, ist sie nichts destoweniger richtig, so lange nicht besondere Umstände die Verwandtschaftsäufserungen modificiren.

Sind die beiden Körper *A* und *B* nicht in dem vorher angenommenen Verhältnifs vorhanden, doch so, dafs ihre Gesammtmenge mehr beträgt, als zur Verbindung mit *C* erforderlich ist, so theilt sich *C* zwischen *A* und *B* in dem Verhältnifs des Produkts ihrer Verwandtschaft und ihrer Menge (welches Produkt, wie wir später sehen werden, von Berthollet ihre chemische Masse genannt worden ist). Hat z. B.

1) Es erfordern nämlich 500 Th. Schwefelsäure gerade 956 Th. Baryt, um schwefelsauren Baryt (1456 Th.) zu erzeugen, und dieselbe Menge Säure bedarf 590 Th. Kali, wenn schwefelsaures Kali (1090 Th.) entstehen soll.

A doppelt so grofse Verwandtschaft zu *C* als *B* zu *C*, und ist von *A* nur halb so viel vorhanden, als zur Verbindung mit *C* erfordert wird, während von *B* so viel da ist, als es bedarf, um mit *C* in Verbindung zu treten, so verbindet sich *C* mit $\frac{2}{3}$ von *A*, und mit $\frac{2}{3}$ von *B*, so dafs hier die geringere Verwandtschaft von *B* durch seine gröfsere Menge aufgewogen wird, und $\frac{1}{3}$ von *A* sowohl wie von *B* unverbunden übrig bleiben.

III. Wenn eine Verbindung zweier Körper, *A+B*, mit einem dritten Körper *C* zusammentrifft, und *C* gröfsere Verwandtschaft zu *A* besitzt, als *B* zu *A*, so verbindet sich *A* mit *C*, und *B* wird ausgeschieden. Diese Regel, welche den einfachsten Fall einer Wechselzersetzung darstellt, heifst das Gesetz der einfachen Wahlverwandtschaft, und wir haben ihrer eigentlich schon früher gedacht.

Beispiele zur Erläuterung der einfachen Wahlverwandtschaft sind so gewöhnlich und zahlreich, dafs es ihrer Anführung wohl kaum bedarf. Salpetersaures Kali und Schwefelsäure geben beim Erhitzen schwefelsaures Kali und Salpetersäure. Kupferoxyd und Wasserstoffgas liefern Kupfer und Wasser. Schwefelquecksilber und Eisen bilden Schwefeleisen und Quecksilber. Oelbildendes Gas und Chlor erzeugen Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Kohle u. s. w.

Ist der abscheidende Körper im Ueberschufs vorhanden, und hat er Verwandtschaft zu dem abgeschiedenen, so entsteht aus beiden zugleich eine neue Verbindung. Zersetzt man Schwefelblei durch einen Ueberschufs von Chlor, so bildet sich Chlorblei, und der abgeschiedene Schwefel vereinigt sich mit Chlor zu Chlorschwefel. Schwefelblei liefert bei seiner Oxydation neben Bleioxyd auch schweflige Säure. Fällt man ein Salz von Thonerde, Eisenoxyd, Uranoxyd, Goldoxyd durch ein Alkali, so ist das abgeschiedene Oxyd nicht rein, sondern in Verbindung mit einer gewissen Menge Alkali, ein für die Analyse wichtiger Fall, der jedoch nur bei solchen Oxyden eintritt, die schwache Basen sind, und deshalb zu den Alkalien Verwandtschaft haben, weil sie sich gegen diese wie Säuren verhalten.

IV. Wenn eine Verbindung $A+B$ mit einer anderen $C+D$ zusammentrifft, und A gröſsere Verwandtschaft zu D als zu B hat, so zersetzen sich beide Verbindungen wechselseitig, und es entsteht $A+D$ und $B+C$. Diese Regel heiſst das Gesetz der doppelten Wahlverwandtschaft. Sie ist gleichfalls einer der häufigsten Fälle chemischer Zersetzungen, und alle Wechselzersetzungen zweier Salze gehören hierher.

Beispiele. Essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Natron, in aufgelöster Form gemischt, geben essigsaures Natron und schwefelsaures Bleioxyd, welches letztere sich als unlöslich abscheidet. Chlorbenzoyl, mit Schwefelblei destillirt, giebt Schwefelbenzoyl und Chlorblei, von denen jenes sich verflüchtigt. Quecksilberchlorid und Schwefelantimon geben Antimonchlorid und Schwefelquecksilber. Beim Vermischen der Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium färbt sich die Flüssigkeit grün durch Bildung von Kupferchlorid, so daſs zugleich schwefelsaures Natron entstanden sein muſs.

Wenn aus $A+B$ und $C+D$ durch Zersetzung $A+D$ entsteht, so verbindet sich in einigen wenigen Fällen B nicht mit D, sondern beide treten für sich auf.

Setzt man zu schwefelsaurer Thonerdeauflösung kohlensaures Kali, so entsteht schwefelsaures Kali, die Thonerde fällt nieder, und die Kohlensäure entweicht. Beide verbinden sich nicht, weil jene eine schwache Basis, diese eine schwache Säure ist, und dazu die Neigung der Kohlensänre kommt, gasförmigen Zustand anzunehmen, in welchem sie sich bei gewöhnlicher Temperatur und dem gewöhnlichen Luftdruck erhalten kann. Wie die Thonerde, so verhält sich auch Eisenoxyd, doch sind Fälle dieser Art gerade nicht häufig.

Gewissermaſsen der entgegengesetzte Fall tritt ein, wenn eine Verbindung $A+B$ mit einem Körper C zusammenkommt, und A zu C gröſsere Verwandtschaft besitzt, als zu B, dessenungeachtet aber $A+C$ sich nicht bildet, so lange nicht ein vierter Körper D vorhanden ist, so daſs dann gleichzeitig $B+D$ entstehen kann.

Chlor zerlegt weder Kieselsäure noch Thonerde, ist aber

Kohle zugegen, so veranlaſst die Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff die Bildung von Chlorkiesel oder Chloraluminium. Dasselbe gilt von der Wirkung der Kohle für sich, die allein jene Oxyde nicht zu zerlegen vermag.

Schwefelsaurer Baryt wird von Kali nicht zersetzt, wenn man ihn mit einer Auflösung desselben kocht, wohl aber durch kohlensaures Kali, weil sich dabei kohlensaurer Baryt bildet. Eine Auflösung von Chlorbaryum wird von Oxalsäure nicht gefällt, wohl aber von oxalsauren Alkalien; schwefelsaures Eisenoxydul wird von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, wohl aber durch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Alle diese Erscheinungen beruhen darauf, daſs hier der abzuscheidende Körper *B* zu dem abscheidenden *C* keine Verwandtschaft besitzt, und daſs seine Anziehung gegen *A* dadurch erst aufgehoben werden muſs, daſs man einen vierten Körper *D* hinzufügt, zu welchem er gröſsere Verwandtschaft hat. Wenn die Verwandtschaft von *A* zu *C* groſs genug ist, so kann *C* allein eine theilweise Zersetzung bewirken; es bestehen dann $A+C$, *B*, und ein Theil von $A+B$ neben einander. Setzt man z. B. zu schwefelsaurem Zinkoxyd Schwefelwasserstoff, so wird ein Theil des Salzes zersetzt, indem Schwefelzink gefällt, und Schwefelsäure frei wird. Allein eine vollständige Fällung des Zinks tritt erst dann ein, wenn man gleichzeitig ein Alkali hinzufügt, um die Schwefelsäure zu binden; erst dann ist die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Zinkoxyd vollständig.

Diejenigen Fälle, wo ein Körper die Verbindung anderer dadurch veranlaſst, daſs er Verwandtschaft zu einem der dabei entstehenden Produkte hat, bezeichnet man wohl als Resultate prädisponirender Verwandtschaft. Das Wasser wird z. B. bei gewöhnlicher Temperatur vom Eisen nicht zerlegt; setzt man indessen eine Säure hinzu, wie Schwefelsäure, so erfolgt die Zersetzung des Wassers augenblicklich, weil die Säure zu dem sich bildenden Eisenoxydul Verwandtschaft hat. Sie veranlaſst in sofern die Wasserzersetzung und Bildung von Eisenoxydul.

Von den Umständen, welche auf die Verwandtschaftsäufserung von besonderem Einflufs sind.

So lange man glaubte, dafs die Verwandtschaftsordnung in allen Fällen dieselbe sei, entbehrte man die Kenntnifs mehrerer Umstände, welche sie verändern, ja wohl ganz umkehren können. Als man aber ihren wichtigen Einflufs kennen lernte, bemerkte man sehr bald, dafs er sich eigentlich nicht blofs auf einzelne Fälle erstrecke, sondern von sehr allgemeiner Natur sei, so dafs er sich selbst bei der Mehrzahl von chemischen Verbindungen und Zersetzungen bemerklich macht, und obgleich wir im Vorhergehenden dieser modificirenden Umstände nicht erwähnt haben, so werden wir doch sogleich sehen, dafs sie auch in den dort angeführten Fällen eine wichtige Rolle spielen. Wir werden sogar zu der Ueberzeugung gelangen, dafs diese einflufsreichen Bedingungen bei jeder Verwandtschaftsäufserung sich geltend machen, dafs sie wesentlich sind, während man sie früher nur als zufällig, als die regelmäfsigen Erfolge jener störend hielt.

Diese wichtigen Momente sind: die Wärme, die Expansion und die Cohäsion.

I. Einflufs der Wärme. Dafs die Wärme bei der chemischen Verbindung von grofsem Einflufs sei, und dafs sie theils die Verwandtschaft begünstigt, theils ihr entgegenwirkt, haben wir schon früher nachgewiesen. Hier kommt es darauf an, zu zeigen, wie verschiedene Wärmegrade, wie eine verschiedene Temperatur die Verwandtschaft zwischen zwei Körpern modificirt. Die Erfahrung hat bewiesen, dafs die nämlichen Körper in verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Verwandtschaft haben, so dafs eine in niederer Temperatur gebildete Verbindung durch einen höheren Wärmegrad wieder zersetzt wird, und umgekehrt.

Beispiele. Quecksilber oxydirt sich beim Erhitzen zu rothem Oxyd (Bildung des *Mercurius praecipitatus per se*), und dies wird bei einer noch höheren Temperatur wiederum reducirt. Nickeloxyd, Kobaltoxydul und Manganoxydul werden beim Erhitzen in höhere Oxyde verwandelt, während eine stärkere Hitze sie wieder in ihren früheren Zustand zurückversetzt.

Setzt man zu einer heifsen Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd metallisches Silber, so löst es sich auf, indem es dem Eisenoxyd Sauerstoff entzieht, und sich dann mit Schwefelsäure verbindet, so dafs schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Silberoxyd entstehen. Erkaltet diese Flüssigkeit, so geht die Zersetzung wieder zurück, und das Silber wird ausgefällt; während schwefelsaures Eisenoxyd aufgelöst bleibt. Beim Verbrennen des ölbildenden Gases wird der Wasserstoff vorzugsweise oxydirt, und Kohle abgeschieden, woraus hervorgeht, dafs der Sauerstoff gröfsere Verwandtschaft zum Wasserstoff als zum Kohlenstoff besitzt. Leitet man dagegen Wasserdämpfe über weifsglühende Kohlen, so bilden sich Kohlenoxyd und Kohlensäure, und Wasserstoff wird frei. In einer höheren Temperatur hat also umgekehrt der Sauerstoff gröfsere Verwandtschaft zum Kohlenstoff als zum Wasserstoff.

In manchen Fällen ändert sich blofs die Stärke der Verwandtschaft zwischen zwei Körpern durch Temperaturverschiedenheit, ohne dafs eine Zersetzung eintritt. So findet man, dafs eine Verbindung zweier Körper, welche, in niederer Temperatur entstanden, leicht zersetzbar ist, durch höhere Temperatur zu einer sehr innigen, schwer zersetzbaren wird.

Die kieselsauren Alkalien, auf nassem Wege gebildet, werden von Säuren unter Abscheidung von Kieselsäure leicht zersetzt; nach dem Glühen hingegen werden sie von jenen entweder gar nicht, oder nur sehr schwierig, angegriffen. Phosphorsaure, arseniksaure und antimonsaure Salze verhalten sich ebenso.

Dafs auch das Gegentheil nicht unmöglich sei, zeigt die Erfahrung gleichfalls an gewissen natürlichen kieselsauren Verbindungen, wie Granat, Epidot, Vesuvian, Axinit, welche von Säuren kaum angegriffen, nach vorgängigem Glühen oder Schmelzen indessen leicht zersetzt werden.

II. Einflufs der Expansion. Jeder Körper, welcher fähig ist, in den gasförmigen Zustand überzugehen, hat, wenn er auch in chemischen Verbindungen fest oder flüssig geworden ist, das Streben, diesen Zustand wieder anzunehmen, und seine Expansion wird allein durch die Verwandtschaft verhindert. Vermindert sich diese, oder wird sie aufgehoben, so

folgt er jenem Bestreben, und verflüchtigt sich. Die Flüchtigkeit eines Körpers ist darum von grofsem Einflufs auf die Aeufserungen der Verwandtschaft.

Aus dem eben Gesagten ergiebt sich aber, dafs die Expansion der Mithülfe der Wärme bedarf, und dafs die daraus hervorgehenden Aenderungen der Verwandtschaft das Resultat der gemeinschaftlichen Wirkung beider sind.

Beispiele. Phosphorsaure und borsaure Salze werden bei gewöhnlicher Temperatur von Schwefelsäure zersetzt, welche mithin gröfsere Verwandtschaft zu den Basen besitzt. In der Hitze entweicht die Schwefelsäure wieder aus dem Gemenge, weil sie flüchtig ist, jene beiden Säuren aber feuerbeständig (oder doch viel weniger flüchtig) sind. Eisenoxydul und Kalium liefern in schwacher Glühhitze Eisen und Kali, in starker reducirt aber das Eisen wiederum das Kali, weil bei dieser Temperatur Kalium flüchtig ist. Borsäure ist eine schwächere Säure als Chlorwasserstoffsäure; Ammoniak eine schwächere Basis als Natron. Borsaures Ammoniak und Chlornatrium sollten sich deswegen nicht zersetzen, und doch geschieht dies in der Hitze, indem borsaures Natron und Chlorammonium sich bilden, weil nämlich Chlorammonium ein flüchtiger Körper ist, der bei dieser Temperatur entweicht.

Wenn man die Expansion beschränkt, die Verflüchtigung verhindert, so findet die Zersetzung entweder nicht statt, oder sie hört auf, wenn sie bereits begonnen hatte, oder endlich, sie wird dadurch aufserordentlich verlangsamt.

Kohlensaurer Kalk verliert in offenen Gefäfsen beim Glühen die Kohlensäure, in dicht verschlossenen, oder wenn man ihn nur fest einstampft, verliert er sie gar nicht oder nur zu einem geringen Theil.

Da jeder Körper in seiner eigenen Gasatmosphäre sich schwerer verflüchtigt, als in einer fremden, so wird die Zersetzung vieler Verbindungen befördert, wenn man sie in einem Gase erfolgen läfst, welches sonst ohne chemische Wirkung auf die Produkte ist, und nur dazu dient, den gasförmig werdenden Bestandtheil aufzunehmen und insbesondere ihn fortzuführen, wenn man einen Gasstrom erzeugt. Deswegen brennt sich kohlensaurer Kalk so leicht, wenn man Was-

serdämpfe darüber leitet. Aus gleichem Grunde kann Eisen in der Hitze das Wasser zersetzen, und bei derselben Temperatur Eisenoxyd von Wasserstoffgas zersetzt werden, eine entgegengesetzte Verwandtschaftsäufserung, die zunächst darauf beruht, dafs sich flüchtige Produkte (Wasserstoffgas in dem einen Fall, und Wasser im anderen) bilden.

III. Einflufs der Cohäsion. In wiefern die Cohäsion der Verwandtschaft entgegenwirkt, und alle Mittel, welche die Cohäsion vermindern, die Verwandtschaft befördern, haben wir schon früher gezeigt. Hier kommt es darauf an, zu beweisen, dafs diese Kraft, wenn sie bei der Entstehung von Verbindungen wirksam wird, die Verwandtschaft zu modificiren vermag.

Befinden sich mehrere Körper im aufgelösten, also flüssigen Zustande, und es kann sich aus ihnen eine unlösliche oder schwer lösliche Verbindung bilden, so bildet sich diese unter allen Umständen, oft der Verwandtschaftsordnung gerade zuwider. Die Entstehung unlöslicher oder schwer löslicher Verbindungen beruht auf Verwandtschaft und Cohäsion; die letztere erregt erst gleichsam jene, und es entsteht eine Verbindung, welche sich im festen Zustande, als Niederschlag, aus der gemeinschaftlichen Lösung abscheidet; sie bildet sich, weil sie eben schwer- oder unlöslich ist.

Beispiele. Sie sind aufserordentlich zahlreich. Auflösungen von salpetersaurem Baryt und schwefelsaurem Kali zersetzen sich, wiewohl dies, der Verwandtschaftsordnung der Stoffe gemäfs, nicht sein sollte, da die stärkere Basis (Kali) mit der stärkeren Säure (Schwefelsäure), und die schwächere Basis (Baryt) mit der schwächeren Säure (Salpetersäure) schon verbunden ist. Allein schwefelsaurer Baryt ist ein unlöslicher Körper, deshalb bildet er sich hier, und die stärkere Basis tritt an die schwächere Säure, Kali an Salpetersäure, eine offenbare Verletzung der Verwandtschaftsordnung, bedingt durch die Cohäsion zwischen den Theilchen des schwefelsauren Baryts, welche so grofs ist, dafs er ihr folgt, und sich aus der Flüssigkeit ausscheidet. So zerlegen sich phosphorsaures Natron und essigsaurer Kalk gegenseitig. Löst man kohlensaures Kali in Wasser, so wird es von Essigsäure zersetzt; Es-

sigsäure hat mithin eine gröfsere Verwandtschaft zum Kali, als Kohlensäure (Wirkung der Expansion). Löst man aber essigsaures Kali in Alkohol, und leitet Kohlensäure hinzu, so treibt diese die Essigsäure aus, und diese Umkehrung der Verwandtschaftsordnung beruht blos darauf, dafs das kohlensaure Kali in Alkohol unlöslich ist, sich also dabei abscheidet. Schmilzt man Chlorcalcium mit schwefelsaurem Baryt, so zersetzen sich beide gegenseitig zu Chlorbaryum und schwefelsaurem Kalk. Läfst man diese Masse mit Wasser in Berührung stehen, so geht die Zersetzung rückwärts, indem von neuem schwefelsaurer Baryt und Chlorcalcium entstehen, weil der erstere ein ganz unlöslicher Körper ist.

Ist der abgeschiedene Körper nicht ganz unlöslich, sondern blos mehr oder weniger schwer löslich, so schlägt sich nur ein Theil von ihm nieder, so dafs man durch Entfernung des Lösungsmittels, z. B. durch Abdampfen, eine neue Quantität von ihm erhält. So fällt Weinsteinsäure die Kalisalze nicht vollständig, weil saures weinsteinsaures Kali nur schwer löslich ist. Ein sehr passendes Beispiel liefert eine Auflösung, welche Talkerde, Natron, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure enthält. Verdampft man sie bei gelinder Wärme, so krystallisirt Chlornatrium heraus, während schwefelsaure Talkerde aufgelöst bleibt, weil das Chlornatrium von allen in der Flüssigkeit möglicherweise enthaltenen Salzen bei dieser Temperatur das schwerlöslichste ist (es löst sich bekanntlich in der Wärme nicht in gröfserer Menge auf als in der Kälte). Verdampft die Auflösung bei einer Temperatur unter 0°, so krystallisirt schwefelsaures Natron, so dafs Chlormagnesium aufgelöst bleibt, weil jenes bei dieser Temperatur das schwerlöslichste Salz ist. Läfst man sie endlich über 50° krystallisiren, so schiefst wasserfreies schwefelsaures Natron an, weil dies bei jener Temperatur das schwerlöslichste Salz ist.

Gewöhnlich wirken die angeführten Umstände gemeinschaftlich auf die Aeufserungen der Verwandtschaft; die Temperatur, die Flüchtigkeit und die Unlöslichkeit haben oft gleichzeitig Antheil an den eigenthümlichen Erfolgen jener Kraft, wie man an den bisher angeführten Beispielen nicht selten erkennen wird. So waren es in dem zuletzt erwähnten die

Temperatur und die Schwerlöslichkeit. Wenn Talkerde im Kochen schwefelsaures Ammoniak zerlegt, so ist die Temperatur und Flüchtigkeit, wenn umgekehrt schwefelsaure Talkerde durch Ammoniak zersetzt wird, so ist die Temperatur und Unlöslichkeit dabei von wesentlichem Einflufs.

Berthollet's Verwandtschaftslehre.

T. Bergman hat zuerst den Versuch gemacht, die Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft aus einem allgemeinen Gesichtspunkte zu betrachten, und aus zahlreichen Beobachtungen ihre Gesetze zu entwickeln, indem er ganz besonders bemüht war, den verschiedenen Grad der Verwandtschaft zwischen den Körpern genau zu bestimmen. Er betrachtete die Verwandtschaft als eine eigenthümliche Naturkraft, wesentlich verschieden von der mechanischen Anziehung, die sich als Gravitation, Cohäsion oder Adhäsion äufsert; er nahm ihre Wirkungen als constant, so dafs sie aus richtigen Verwandtschaftstafeln vorausbestimmt werden könnten; er unterschied zuerst mit Genauigkeit die Fälle der einfachen nnd doppelten Wahlverwandtschaft, für welche er diese Bezeichnungen einführte, und obwohl ihm die Ausnahmen von seinen Verwandtschaftsgesetzen nicht unbekannt waren, so betrachtete er sie doch als wenig zahlreich, indem er sie den Kometen verglich, deren Bahnen man aus Mangel an Beobachtungen noch nicht hat berechnen können.

Mit grofsem Scharfsinn, und von allgemeinen Ideen über die Kräfte ausgehend, wonach alle Körper auf einander wirken, entwickelte C. L. Berthollet später in mehreren Schriften [1]) eine neue, ganz eigenthümliche Verwandtschaftslehre, wesentlich verschieden von der durch Bergman aufgestellten. Während Bergman die Wirkungen der Verwandtschaft als beständig betrachtet, und ihre Wirkungen, bestimmten Regeln gemäfs, voraussagen zu können geglaubt hatte, zeigte Berthollet im Gegentheil, dafs die Erscheinungen, wie wir sie am häufigsten beobachten, gerade Ausnahmen jener Regeln sind, die sich leichter im Voraus angeben lassen, als die regelmäfsigen Erfolge selbst.

und ganz besonders: Statique chimique. 2 Vol. Paris 1803. Deutsc
als: Berthollet's Versuch einer chemischen Statik, übers.
Bartholdy und Fischer. 2 Bde. Berlin 1811.

Wir verdanken den Untersuchungen Berthollet's di Kenntnifs der meisten zuvor angeführten Umstände, welch modificirend auf die Verwandtschaft wirken; er zeigte zuers den Einflufs der Temperatur, der Löslichkeit und Flüchtigke bei Verbindungen und Zersetzungen, und bildete so eine neu Theorie der Verwandtschaftslehre, welche er in seiner Stat que chimique niedergelegt hat, einem Werke, dessen Studiu noch heute jedem Chemiker unentbehrlich ist, und welche eine Fülle der scharfsinnigsten Bemerkungen enthält.

Indem aber Berthollet bei der Aufstellung seines neue Lehrgebäudes theils der Erfahrung nicht selten voraneilte, di zu jener Zeit noch bei weitem nicht ihren heutigen Umfan erreicht hatte, theils unrichtig beobachtete Thatsachen öfte zum Grunde legte, und überhaupt wohl der Spekulation sic zu sehr hingab, so konnte es nicht fehlen, dafs sein Syste nicht in allen Theilen wohl begründet war, und gleichzeitig und spätere Erfahrungen haben manche Behauptung Berthol let's als irrig erwiesen, was insbesondere von seinen Ansic ten über die Verbindung der Körper in unbestimmten Ve hältnissen gilt. Vieles ist aber auch geblieben, ja es erwei sich seine Richtigkeit von Tag zu Tag immer mehr, und w wollen daher jetzt die Grundsätze von Berthollet's Lehr soweit sie hierher gehören, und durch die Erfahrung bestäti sind, etwas ausführlicher erörtern.

Die chemische Verwandtschaftskraft ist keine eigenthün liche Grundkraft der Körper; sie ist nichts als ein besonder Fall der allgemeinen materiellen Anziehung aller Stoffe. De wegen ziehen sich auch alle Körper chemisch an, alle habe Verwandtschaft zu einander, und wo dies nicht der Fall z sein scheint, da sind fremde Körper ein Hindernifs. Die I tensität der chemischen Anziehung oder der Verwandtscha ist ungleich zwischen den verschiedenen Körpern, und sie nimn

sprach, dafs auch die Quantität eines Körpers, in welcher er bei seiner Wirkung auf andere zugegen ist, von merklichem Einflufs sei, und dafs die Verwandschaft mit der Masse zunehme. Die Erfahrung hat diese Behauptung bestätigt. Wenn man z. B. essigsaure Kalkerde mit Chlorwasserstoffsäure destillirt, so erhält man im Destillat freie Essigsäure; wenn man umgekehrt Chlorcalcium mit Essigsäure destillirt, so enthält das Destillat freie Chlorwasserstoffsäure. Im letzteren Fall sieht man, wie die schwächere Essigsäure durch ihre Menge eine Zersetzung bewirkt, die man der Verwandtschaft gemäfs nicht erwarten durfte. So kann Kohlensäure den Schwefelwasserstoff aus seinen Verbindungen austreiben, und umgekehrt; immer mufs aber der zersetzende Körper in grofser Menge da sein, und diese ist es, welche die Wirkung hervorbringt. Auch gehören hieher die Fälle, in denen eine Gasatmosphäre die Zersetzung befördert. Die Reduktion des Eisenoxyds in Wasserstoffgas, und die Oxydation des Eisens in Wasserdämpfen; die Zerlegung des Chlorsilbers durch Wasserstoffgas, und die des Chlorwasserstoffgases durch Silber; alle in höherer Temperatur erfolgend.

Die Kraft, mit welcher ein Körper chemisch auf einen anderen einwirkt, richtet sich daher nicht allein nach seiner *Verwandtschaft* zu diesem, sondern auch nach seiner *Menge*; sie ist das Produkt dieser beiden, welches bei *Berthollet* das *chemische Moment* (chemische Masse) heifst. Daher wird eine schwächere Verwandtschaft (wie auch das vorher angeführte Beispiel lehrt), durch eine gröfsere Menge unterstützt, oft einer stärkeren Verwandtschaft das Gleichgewicht halten können.

Dieser Satz läfst sich auch so ausdrücken: Wenn auf zwei Körper ***A*** und ***B*** ein dritter ***C*** wirkt, so theilen sich beide in diesen nach Verhältnifs ihres chemischen Moments, d. h. nach ihrer Verwandtschaft und ihrer Menge.

Die nächste unmittelbare Folgerung aus diesem von *Berthollet* aufgestellten Satze ist *Es giebt keine einfache*

wie dies der Sinn von Bergman's Regel der einfachen Wah
verwandtschaft ist, sondern C theilt sich in A und B, so dal
$A+C$ und $A+B$ neben einander bestehen. Die Anziehun
(Verwandtschaft) zwischen A und B wird also nicht gan
aufgehoben, sondern nur geschwächt.

Setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Ka
Schwefelsäure, so bemerken wir zwar äufserlich keine Zer
setzung; sie hat indessen stattgefunden; indem nämlich di
beiden Säuren ihre Verwandtschaft zum Kali zu befriediger
streben, so verdrängt die Schwefelsäure einen Theil der Sal
petersäure aus der Verbindung, beide Säuren theilen sich ge
wissermafsen in das Kali nach Verhältnifs ihres chemische
Moments, d. h. ihrer Verwandtschaft und ihrer Menge. I
der Flüssigkeit sind folglich enthalten: Salpetersaures Kali
schwefelsaures Kali, freie Salpetersäure und freie Schwefelsäure.

Diese Behauptung, dafs keine einfache Wahlverwandt
schaft existire, scheint mit der Erfahrung in Widerspruch zu
stehen, in sofern wir unzählige Fälle kennen, in denen ein
vollständige Abscheidung eines Körpers durch einen an
deren erfolgt. Wir wissen z. B., dafs salpetersaures Kali vo
Schwefelsäure bei der Destillation vollständig zersetzt wird
so dafs nur schwefelsaures Kali zurückbleibt, und man kan
sich in jedem Augenblick davon überzeugen, dafs ein Baryt
salz von Schwefelsäure vollständig zerlegt wird, so dafs also
hier nicht von einer Theilung zweier Säuren in eine Basis
die Rede sein kann. Allein gerade in diesen Fällen zeig
sich die Eigenthümlichkeit und Consequenz der Lehre Ber
thollet's.

Dieser Chemiker sagt: Die chemische Anziehung äufser
sich zwischen den Körpern im Verhältnifs ihres chemischen
Moments; ist diese Anziehung erfolgt, so entsteht ein Zustand
des Gleichgewichts, ein Zustand, in welchem keine weitere
Wirkung eines Körpers auf einen anderen möglich ist, weil
die einzelnen Anziehungen einander das Gleichgewicht halten

Dieser Zustand des Gleichgewichts bleibt ungestört, so lange nicht fremde Kräfte darauf einwirken. Verläfst einer der Körper, welche dieses Gleichgewicht bilden helfen, seinen Platz, entfernt er sich aus dem gemeinschaftlichen Kreise, so ist das Gleichgewicht gestört; es entsteht in Folge dessen eine neue Einwirkung der übrigen Körper auf einander, bis zuletzt wieder das Gleichgewicht unter ihren gegenseitigen Anziehungen hergestellt ist. Nun kann ein Körper durch zwei Umstände insbesondere entfernt werden, nämlich: 1) durch das Wirksamwerden der Cohäsion, d. h. durch seine Unlöslichkeit; er scheidet sich ab, hört auf, durch seine Gegenwart auf die übrigen Körper zu wirken, so dafs diese von neuem auf einander reagiren; 2) durch das Wirksamwerden der Expansion, d. h. durch seine Flüchtigkeit; er verflüchtigt sich, und damit hört seine Wirkung gleichfalls auf, so dafs das Gleichgewicht auch in diesem Falle gestört ist. Unlöslichkeit und Flüchtigkeit der Körper heben also das Gleichgewicht der Anziehung auf, welches erst dann wieder eintritt, wenn der betreffende Körper vollständig niedergeschlagen oder verflüchtigt ist.

Wählen wir nun, um diese Ansicht Berthollet's zu erläutern, zunächst das früher angeführte Beispiel von der Zerlegung des salpetersauren Kalis durch Schwefelsäure. Werden beide gemischt, so theilt sich das Kali in die Säuren nach Mafsgabe ihrer Verwandtschaft und ihrer Menge. Es sind also in der Mischung vier Körper vorhanden: salpetersaures Kali, schwefelsaures Kali, Salpetersäure und Schwefelsäure, und diese vier Körper halten sich gegenseitig das Gleichgewicht, so dafs keine weitere Zersetzung erfolgen kann. Wird nun aber das Ganze erhitzt, so folgt die Salpetersäure als flüchtiger Körper ihrem Bestreben, sich zu verflüchtigen, und es bleiben zurück: salpetersaures Kali, schwefelsaures Kali und Schwefelsäure. Zwischen diesen entsteht nun in Folge des gestörten Gleichgewichts eine neue Reaktion; die Schwefelsäure wirkt auf das salpetersaure Kali; es wird Salpetersäure frei; diese verflüchtigt sich wieder, und so dauert der Prozefs fort, bis sämmtliche Salpetersäure verflüchtigt ist, und folglich blofs

enthält schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Kali, fre
Ammoniak und freies Kali im Zustande des Gleichgewich
Diesen Zustand stört aber das Ammoniak durch seine Flüc
tigkeit; es verflüchtigt sich; eine neue Reaktion ist die Fol
davon, und sie dauert so lange, bis alles Ammoniak verflüc
tigt ist, und folglich nur schwefelsaures Kali, allein oder n
ben freiem Kali, übrig bleibt.

Wird eine Auflösung von salpetersaurem Baryt mit Schw
felsäure vermischt, so mufs man mit Berthollet annehme
dafs im ersten Augenblick sich der Baryt in beide Säur
theilt, so dafs salpetersaurer Baryt, schwefelsaurer Baryt, fre
Salpetersäure und freie Schwefelsäure neben einander best
hen. Kaum hat sich aber der schwefelsaure Baryt gebild
so wird die Cohäsionskraft zwischen seinen Theilchen reg
als unlöslicher Körper scheidet er sich ab, veranlafst aber dur
seine Entfernung die drei anderen Körper zu einer neuen R
aktion; es bildet sich von neuem schwefelsaurer Baryt, we
cher sich wieder abscheidet; und dieser Prozefs dauert so lang
bis kein Baryt mehr in der Flüssigkeit enthalten ist, und s
folglich nur Salpetersäure und Schwefelsäure enthält, wen
nämlich von letzterer mehr vorhanden war, als der Baryt b
durfte.

Wenn der sich ausscheidende Körper unlöslich, oder ric
tiger, in hohem Grade schwer löslich ist (denn eine absolu
Unlöslichkeit giebt es gewifs nicht), so ist die Wirkung d
Cohäsion sehr stark, sie tritt alsdann sehr schnell ein, so da
der Erfolg, den wir so eben als einen allmählig fortschreite
den betrachtet haben, für unsere Sinne gleichsam momenta
wird. Dies thut jedoch der Erklärung keinen Eintrag, da di
Zeit gleich dem Raum jeder Theilung fähig ist. Was hie
als augenblicklicher Erfolg erschien, das zeigt sich in and
ren Fällen deutlich als successives Eintreten, ein Beweis fü
die Richtigkeit der Ansicht Berthollet's. Ist nämlich de
abzuscheidende Körper minder schwer löslich, so erfolgt sein

ger das Gemisch steht. Eine verdünnte Kalksalzlösung wird von Schwefelsäure erst nach längerer Zeit getrübt, so daſs die Bildung des schwefelsauren Kalks allmählig fortschreitet.

Was aber von der einfachen Wahlverwandtschaft gilt, das muſs auch von der doppelten Wahlverwandtschaft gelten. Auch sie kann nicht in dem Sinne von Bergman statthaben.

Vermischt man die Auflösungen von salpetersaurem Baryt und schwefelsaurem Kali, so enthält die Flüssigkeit nach Berthollet im ersten Augenblick vier Salze: salpetersauren Baryt, schwefelsauren Baryt, salpetersaures Kali und schwefelsaures Kali, welche einander das Gleichgewicht zu halten streben. Durch die Abscheidung des schwefelsauren Baryts wird dieses gestört, und unter den drei übrigen Salzen entsteht von neuem eine Reaktion des salpetersauren Baryts auf das schwefelsaure Kali, welche sich so oft erneuert, als noch Schwefelsäure und Baryt in der Flüssigkeit vorhanden sind. Zuletzt bleibt nur salpetersaures Kali in ihr zurück.

Ebenso, wenn man salpetersaures Kali und schwefelsaures Natron im aufgelösten Zustande mischt, aus welcher Auflösung beim Verdampfen bekanntlich schwefelsaures Kali sich absondert. Auch hier sind anfänglich vier Salze vorhanden: salpetersaures Kali, schwefelsaures Kali, salpetersaures Natron und schwefelsaures Natron. Indem durch Erwärmen das Lösungsmittel vermindert wird, scheidet sich das schwerlöslichste dieser vier Salze, nämlich das schwefelsaure Kali, ab, so daſs die übrigen von neuem schwefelsaures Kali bilden, welches sich wiederum abscheidet, wenn das Eindampfen fortgesetzt wird, und dieser Prozeſs wiederholt sich, bis fast nur noch salpetersaures Natron in der Auflösung vorhanden ist. Dieselbe Erklärung läſst sich auf früher schon gegebene Beispiele, z. B. die verschiedenartige Zersetzung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde und Chlornatrium je nach der Temperatur, (S. 44.), und überhaupt in unzähligen anderen Fällen anwenden.

miaks im Grofsen von Wichtigkeit ist. Beide Salze zerleg sich bekanntlich, mit Wasser in Berührung, bei gewöhnlich Temperatur in kohlensauren Kalk und schwefelsaures Amm niak. Andererseits ist es eben so bekannt, dafs, wenn m kohlensauren Kalk mit schwefelsaurem Ammoniak trocken e hitzt, sich dabei kohlensaures Ammoniak bildet, welches a Sublimat erhalten wird, und schwefelsaurer Kalk zurückblei Nach Berthollet mufs dieser entgegengesetzte Erfolg in d That nothwendig eintreten, da im ersten Fall kohlensaur Kalk das unlöslichste, im zweiten kohlensaures Ammoniak d flüchtigste Salz unter denen ist, welche bei der Einwirku jener Substanzen auf einander möglicherweise entstehen kö nen. Ganz ebenso erklären sich viele früher schon angeführ Beispiele. So die häufige Umkehrung der Verwandtschaft b Verbindungen und Zersetzungen auf nassem und trockene Wege; die Zersetzung schwefelsaurer und salpetersaurer Sal durch Phosphor- oder Borsäure in der Hitze, von phospho sauren oder borsauren Salzen durch jene Säuren auf nasse Wege; die von Eisenoxydul und Kalium und von Eisen u Kali; von borsaurem Ammoniak durch Chlornatrium, überhau alle Fälle, wo aus einer feuerbeständigen oder doch schwe flüchtigen Mischung beim Erhitzen flüchtige Verbindungen si bilden, sowie die zahlreichen Fälle der sogenannten doppe ten Wahlverwandtschaft, in denen ein unlöslicher Körper ni dergeschlagen wird. (Vergl. S. 42 u. 43.)

Nach Berthollet erfolgt also niemals eine vollständig Zerlegung, wenn nicht ein Produkt unlöslich oder flüchtig is Eine theilweise Zerlegung, eine Vertheilung, erfolgt jedoch in mer, selbst wenn keine äufsere Erscheinung, keine Abscheidun dies unseren Sinnen bemerklich macht. Deswegen mufs in d gemeinschaftlichen Auflösung mehrerer Salze, welche verschi dene Säuren und verschiedene Basen enthalten, eine Verthe lung jeder Basis unter sämmtliche Säuren, und jeder Säur unter sämmtliche Basen statthaben. In solchen Auflösunge

verschiedene Basen miteinander, so enthält die Auflösung, wenn nichts gefällt oder verflüchtigt wird, $4 \times 4 = 16$ Salze, deren Verwandtschaften sich das Gleichgewicht halten.

Dafs dies wirklich der Fall sei, obgleich es selten unmittelbar wahrgenommen werden kann, lehren einzelne Fälle, wo Farbenänderung die Bildung neuer Verbindungen in dem gemeinsamen Lösungsmittel anzeigt. Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird beim Zusatz von Chlornatrium grün, zum Beweise, dafs sich Kupferchlorid, und folglich auch schwefelsaures Natron gebildet haben. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wird von essigsaurem Natron geröthet, indem sich darin essigsaures Eisenoxyd bildet.

Dieselbe Ansicht führt auch zu der wahrscheinlichen Constitution der Mineralwässer, deren Analyse oft eine Menge Basen und Säuren darin nachweist. Bei Beantwortung der Frage, wie diese untereinander in dem Wasser verbunden seien, dürfen wir durchaus nicht von den Produkten ausgehen, die bei der Analyse selbst zum Vorschein kommen. Es ist eine bekannte Erfahrung, dafs sich beim Verdunsten solcher Wässer, welche viel Schwefelsäure und Kalkerde enthalten, eine grofse Menge schwefelsaurer Kalkerde ausscheidet, von der wir nicht annehmen dürfen, dafs sie als solche in dem Wasser präexistirte. Im Gegentheil hat sich dies Salz, als das schwerlöslichste, während des Verdampfens zum grofsen Theil erst gebildet. Um die Bestandtheile eines Mineralwassers aus dem Resultat der Analyse darzustellen, denkt man sich gewöhnlich die stärkeren Säuren mit den stärkeren Basen, die schwächeren Säuren mit den schwächeren Basen verbunden. Allein welches sind die stärkeren? Dieser Begriff ist ganz relativ, wie wir im Vorhergehenden oft gesehen haben. Wollte man sich jeder willkürlichen Annahme enthalten, so dürfte man auch nur das Faktische angeben, d. h. die Quantitäten der einzelnen Säuren und Basen für sich. Gewifs ist aber die Constitution solcher Auflösungen, wie die Mineralwässer sind, eine viel complicirtere, als sie gewöhnlich dargestellt wird, und

kehrt verbunden sei.

Allerdings hat man einige Beobachtungen angeführt, d
eine solche Vertheilung nicht zu beweisen scheinen, und eh
für eine vollständige Zersetzung sprechen. Allein deren sin
sehr wenige, und selbst diese wenigen sind zweifelhaft, den
sie betreffen Fälle, wo sehr starke und sehr schwache Ve
wandtschaften einander gegenüberstehen, und wo daher da
chemische Moment einer Verbindung das der anderen so be
deutend überwiegt, dafs das letztere äufsert klein wird, un
daher leicht unbemerkt bleibt.

Schlufsbemerkungen.

Nachdem wir nun die Art, wie die Verwandtschaft zwi
schen den Körpern sich äufsert, welchen Regeln sie folgt, un
durch welche Nebenumstände sie modificirt, bald befördert, bal
gehindert wird, näher erörtert haben, mag es erlaubt sein, zum
Schlufs noch einige Betrachtungen über den Unterschied zwi
schen den anziehenden Kräften überhaupt anzustellen, wie si
im Wesentlichen ein geistreicher französischer Chemiker i
neuester Zeit vorgetragen hat [1]).

Die Anziehung zwischen den kleinsten Theilchen eine
und desselben Körpers ist die Cohäsion.

Die Anziehung zwischen den kleinsten Theilchen meh
oder minder ähnlicher Körper ist die Kraft der Auflö
sung.

Die Anziehung zwischen den kleinsten Theilchen ver
schiedenartiger Körper ist die Verwandtschaft.

Die Cohäsion setzt den angezogenen Theilchen kein
feste Grenze. Jeder homogene Körper kann durch Hinzutre
ten neuer Theilchen sich vergröfsern, und die Eigenschafte
des Aggregats bleiben unverändert.

Die Kraft der Auflösung geht bis zu einer von de

1) Dumas, die Philosophie der Chemie, übersetzt von C. Rammels-
berg. Berlin 1839.

Die Verwandtschaft ist eine Anziehung zwischen genau bestimmten Mengen der Körper, die unabhängig von der Temperatur sind, und nur nach der Natur dieser Körper sich richten. Die Eigenschaften des Produkts (chemische Verbindung) sind unabhängig von denen seiner Bestandtheile.

Hiernach scheint es allerdings, dafs es nur **eine** Art der Anziehungskraft zwischen sich berührenden Körpertheilchen giebt, deren Wirkungen verschieden ausfallen, sobald sie sich zwischen gleichartigen, ähnlichen oder verschiedenartigen Theilchen äufsert. Sie ist am schwächsten zwischen den ersten, am stärksten zwischen den letzten; und während zur Aufhebung der Cohäsion einfache Mittel ausreichen, bedürfen wir zur Aufhebung der kräftigsten Verwandtschaft auch der kräftigsten Reagentien.

Fassen wir Alles zusammen, was im Vorhergehenden über die Verwandtschaft gesagt wurde, so haben wir in dieser Darstellung Zweierlei wohl zu unterscheiden: 1) eine Reihe von Erfahrungssätzen, das gegenseitige und höchst mannigfaltige Aufeinanderwirken chemisch differenter Substanzen; die daraus hervorgehenden Verbindungen und Zersetzungen, und 2) eine Vorstellung über die Kraft oder vielmehr über die Kräfte, welche diese Veränderungen hervorbringen. Jene Erfahrungen sind positiver Art; wir haben sie, je nach der Verschiedenheit der äufseren Erscheinung, unter gewisse allgemeine Gesichtspunkte zu bringen gesucht. Anders verhält es sich mit dieser Vorstellung von ihren Ursachen; sie ist nothwendig unsicher, hypothetisch, und wenn man das Dasein einer eigenen Kraft, der Verwandtschaft, voraussetzte, so reicht dieselbe, wie wir gesehen haben, doch nicht aus; wir haben die Wärme, das Licht, die Elektricität, die mechanischen Kräfte, Cohäsion und Expansion, zu Hülfe nehmen müssen, und uns bei genauer Betrachtung überzeugt, dafs vielleicht bei keiner einzigen Erscheinung der Verbindung oder Zersetzung nur **eins** dieser Agentien wirkt, sondern dafs alle jene Erscheinungen

das Produkt mehrerer von ihnen sind, daher auch eine Thatsache nicht selten eine mehrfache Erklärung fand. Je weiter man den Gegenstand verfolgt, um so mehr überzeugt man sich, dafs eine genügende Theorie der Verwandtschaft noch nicht möglich sei, da zahlreiche Ausnahmen die bisher angenommenen Regeln überall als mangelhaft nachweisen.

Katalytische Kraft; Wirkung durch Contakt.

Man hat in neuerer Zeit mehrere Fälle von Bildung und Zerlegung chemischer Verbindung kennen gelernt, welche sich nicht durch die Wirkung der Verwandtschaft erklären lassen. Es sind diejenigen Fälle, in denen ein Körper durch seine Gegenwart allein im Stande ist, auf andere eine chemische Wirkung auszuüben, indem er sich weder mit einem von ihnen noch mit irgend einem der dabei entstehenden Produkte verbindet. Als Ursache dieser Fähigkeit hat Berzelius eine Kraft, die katalytische Kraft, angenommen, und den Vorgang selbst hat er Katalyse genannt, während ihn Mitscherlich als Wirkung durch Contakt bezeichnet.

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch eine Menge von Substanzen, durch Metalle und Metalloxyde, die des Wasserstoffsupersulfids, des nitroschwefelsauren Ammoniaks unter gleichen Umständen, sind Beispiele von katalytischer Wirkung bei unorganischen Verbindungen. Die Verwandlung der Stärke durch verdünnte Säuren sowohl wie durch Diastase in Gummi und Traubenzucker, des Zuckers durch Ferment in Alkohol und Kohlensäure, die Zerlegung des Alkohols durch Schwefelsäure in Aether und Wasser, dies alles sind Beispiele von organischen Verbindungen, bei denen man die katalytische Kraft als Ursache angenommen hat. Berzelius stellt es als eine sehr wahrscheinliche Vermuthung auf, dafs dieselbe Ursache bei den Prozessen in der lebenden Natur thätig sei, ja dafs sie selbst nach dem Absterben organischer Körper noch eine Zeitlang fortdauere, und so aus dem Blut oder dem Pflanzensaft die zahlreichen Stoffe hervorbringe, die wir in Thieren und Pflanzen antreffen, und welche nach deren Tode noch eine fortschreitende Veränderung (Fäulnifs) erleiden.

Berzelius hält die katalytische Kraft nicht sowohl für eine eigenthümliche Kraft, als vielmehr für eine besondere Aeufserung der elektrochemischen Thätigkeit, deren Wirkung eigentlich darin bestehe, dafs sie die Elemente der Körper zu einer neuen Anordnung veranlafst, in welcher die entgegengesetzten Elektricitäten vollständiger neutralisirt, d. h. die Verwandtschaften mehr ausgeglichen sind.

Indessen sind die Ansichten über die Existenz der katalytischen Kraft getheilt, und mehrere Chemiker glauben, ihre Annahme sei nicht nothwendig.

So hat man die Wirkung des Platins auf ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas, von Sauerstoffgas und Alkohol- oder Aetherdampf, welche Berzelius als Wirkung der katalytischen Kraft des Platins ansieht, durch eine Anziehung und Verdichtung dieser gasförmigen Substanzen an der Oberfläche des Platins erklärt.

Die in der organischen Natur so aufserordentlich wichtigen Prozesse der Gährung und Fäulnifs hat Liebig dadurch zu erklären gesucht, dafs hierbei ein Ferment sich im Zustande fortschreitender Zersetzung befindet, und diese Thätigkeit auf andere Körper, z. B. den Zucker, überträgt.

Die Aetherbildung läfst noch andere Erklärungen zu, die im gewöhnlichen Sinne der Verwandtschaft gegeben werden können.

Man vergl. über diese Gegenstände:

Berzelius, Lehrbuch Bd. VI. S. 19. **Mitscherlich**, Lehrbuch, 3te Aufl. Bd. I. S. 339. **Liebig**, die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie; ferner **Poggendorff's** Annalen Bd. XLVIII. S. 106. und Annalen der Pharmac. Bd. XXX. S. 250.

Zweiter Abschnitt.

Klassifikation der chemischen Verbindungen.

Einfache Stoffe.

Alle chemischen Verbindungen lassen sich, wie wir im Vorhergehenden gesehen haben, in Bestandtheile zerlegen. Solche Bestandtheile nun, welche bisher auf keine Art weiter

weiteren Zerlegung fähig sind, wenn man dazu Mittel anw den würde, die uns freilich bis jetzt nicht zu Gebote steh Bekanntlich zählt man solcher Stoffe 55.

Obgleich jeder einfache Stoff sich von den übrigen du physikalische und chemische Kennzeichen wohl unterscheid so bemerkt man doch, dafs viele unter sich eine gröfsere A logie haben als mit anderen. Dies hat Anlafs gegeben, sie zwei Klassen zu bringen, in *Metalle* und *Nichtmetal* (Metalloide).

Metalle sind solche einfache Stoffe, welche Wärme u Elektricität gut leiten, und einen eigenthümlichen Glanz (M tallglanz) besitzen. *Nichtmetalle* sind solche, welche Wär und Elektricität schlecht leiten, und denen (im festen Zustand Metallglanz abgeht.

Diese physikalischen Unterschiede sind indessen nicht scharf, dafs man beide Klassen von einfachen Stoffen unzw felhaft unterscheiden könnte. So z. B. die Wärme. Obglei die Nichtmetalle im Allgemeinen schlechte Wärmeleiter sin so erlangt die Kohle, wenn sie eine Zeitlang einer sehr hoh Temperatur ausgesetzt war, die Fähigkeit, die Wärme zie lich vollkommen zu leiten. Jod und Selen haben offenb metallischen Glanz, wiewohl jenes von Niemand, dieses v mehreren Chemikern zu den Metallen gerechnet wird. Da kommt noch, dafs die *chemischen Eigenschaften* ma cher Stoffe ähnlich sind, während die erwähnten physikalisch nicht übereinstimmen, ja selbst diese oft unter sich differir (Selen leitet die Elektricität nicht, besitzt aber Metallglanz Wenn man daher bei der Klassifikation der einfachen Stof gleichzeitig ihre chemischen Eigenschaften in Betracht zieh so können Widersprüche nicht fehlen, so dafs ein Stoff v einigen Chemikern für ein Metall, von anderen für ein Nich metall erklärt wird.

Eine genauere Untersuchung dieses Gegenstandes leh dafs die einfachen Stoffe von der Natur in keine scharf b

seiner gröfsten Stärke bis zum Unmerklichen anzutreffen ist. Während auf solche Art eine strenge und absolute Klassifikation der Natur widerstreitet, nicht allein in Betreff der einfachen Stoffe, sondern aller ihrer verschiedenen Verbindungen, so ist es dennoch eine Hauptaufgabe für ein wissenschaftliches Lehrgebäude, Trennungen einzuführen, und die Körper in Abtheilungen zu bringen, damit das ganze Gebiet eine Uebersicht gestatte, und das Studium erleichtert werde. In sofern ist die Unterscheidung der einfachen Stoffe in metallische und nichtmetallische sehr gut, da ihr Zweck kein anderer ist, als gewisse Hauptunterschiede im Allgemeinen geltend zu machen.

Vergleicht man die einfachen Stoffe in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften, so findet man das Vorhandensein gewisser Gruppen, die von solchen gebildet werden, deren chemische (oft auch physikalische) Eigenschaften ähnlich sind. In jeder solchen Gruppe pflegt es ausgezeichnete Glieder zu geben, um welche, gewissermafsen wie um Centralpunkte, sich die übrigen gruppiren, die weniger hervorstechende Eigenschaften haben, so dafs die Endglieder einzelner Gruppen den Uebergang von der einen zur anderen vermitteln. Einige dieser Gruppen sind folgende:

Chlor	Schwefel	Phosphor	Kalium
Brom	Selen	Arsenik	Natrium
Jod	Tellur	Antimon	Lithium
—	—	—	—
Baryum	Magnesium	Yttrium	Nickel
Strontium	Aluminium	Cer	Kobalt
Calcium	Beryllium	Lanthan	—
—	Zirkonium	Thorium	
	—	—	
Wolfram	Platin	Zink	Kiesel
Molybdän	Iridium	Kadmium	Tantal
Chrom	Palladium		Titan
Vanadin			
Uran.			

Nicht alle sind gleich gut charakterisirt, und es liegt aufserdem in der Natur der Sache, dafs die Endglieder einer Gruppe nicht selten mit fast gleichem Recht einer anderen zugetheilt werden können. Wir werden später bei Gelegenheit der Isomorphie und der Atomgewichte auf solche Gruppirungen zurückkommen.

Zusammengesetzte Körper.

Aus der Vereinigung einfacher Körper entstehen zusammengesetzte Körper oder Verbindungen. Hierbei sind folgende Punkte besonders zu bemerken:

Es vereinigen sich immer nur zwei Körper mit einander; jede chemische Verbindung ist eine binäre. Diese Annahme folgt nothwendig aus der später zu entwickelnden elektrochemischen Theorie, nach welcher jede Verbindung aus zwei Bestandtheilen, einem elektropositiven und einem elektronegativen, bestehen mufs.

Es verbindet sich folglich ein einfacher Körper nur mit einem einfachen, und ein zusammengesetzter nur mit einem zusammengesetzten.

So kann sich kein Metall mit einer Säure verbinden, sondern es mufs entweder zuvor sich oxydiren, wenn die Säure eine Sauerstoffsäure ist, oder die Säure mufs, wenn sie eine Wasserstoffsäure ist, den Wasserstoff verlieren.

Dieses Gesetz ist nicht ohne Ausnahmen. Es giebt einige Fälle, in denen sich ein einfacher Körper mit einem zusammengesetzten verbindet. Chlor und Brom bilden mit dem Wasser Hydrate. Allein die Mehrzahl der Ausnahmen ist nur scheinbar, weil es zusammengesetzte Körper giebt, welche sich in Verbindungen gleich einfachen Körpern verhalten. So verbindet sich das aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehende Cyan mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Chlor, Metallen. So ist das Ammonium, obwohl aus Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, fähig, sich mit Sauerstoff zu verbinden, und verhält sich dem Kalium ganz analog. In den zahlreichen organischen Verbindungen, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, und zuweilen Stickstoff bestehen, sind diese Elemente keinesweges die unmittelbaren

Bestandtheile, sondern jede organische Verbindung mufs, gleichwie eine unorganische, eine binäre sein, und dies ist dadurch möglich, dafs zwei von diesen Elementen zu einer Verbindung zusammentreten, die sich wie ein einfacher Körper verhält, und sich nun von neuem mit einem anderen Element oder einer binären Verbindung vereinigen kann. Daher sind solche zusammengesetzte Körper, welche die Rolle von einfachen spielen, vorzugsweise in organischen Verbindungen anzutreffen, und sie sind ihre näheren, unmittelbaren Bestandtheile, nicht aber jene 3 oder 4 Elemente selbst.

Der Aether, der Holzäther, die Essigsäure bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; sie sind sämmtlich Verbindungen von Sauerstoff mit einem Kohlenwasserstoff, der sich wie ein einfacher Körper verhält, und den man beim Aether Aethyl, beim Holzäther Methyl, bei der Essigsäure Acetyl genannt hat.

Diese zusammengesetzten Körper, welche die Funktionen einfacher übernehmen, sind entweder elektropositiv oder elektronegativ. Im ersten Fall heifsen sie zusammengesetzte Radikale, weil man die einfachen elektropositiven Körper oft einfache Radikale nennt; im zweiten Fall heifsen sie zusammengesetzte Salzbilder, weil sie mit Metallen u. s. w. Salze bilden.

Beispiele von zusammengesetzten Radikalen sind aufser dem Ammonium z. B. Aethyl, Methyl, Acetyl, Formyl, Elayl. Zusammengesetzte Salzbilder sind Cyan, Schwefelcyan, Mellon.

Organische und unorganische Verbindungen.

Man theilt alle chemische Verbindungen in organische und unorganische. Organische Verbindungen sind solche, welche in Thieren und Pflanzen fertig gebildet vorkommen, oder aus diesen dargestellt werden können. Von der ersten Art sind z. B. Zucker, Stärke, die Pflanzenbasen, viele organische Säuren, Harze, Fette, ätherische Oele, Albumin, Faserstoff; von der zweiten: Alkohol, Aether, alle sogenannten brenzlichen (empyreumatischen) Stoffe, alle durch die Einwirkung von Säuren oder Basen auf die ersteren erzeugten Substanzen.

Auch diese Klassificirung der chemischen Verbindungen in organische und unorganische ist keineswegs scharf, da manche Verbindungen auf der Grenze beider zu stehen scheinen. So sind nicht alle Körper, welche in organischen angetroffen werden, wirklich organische Verbindungen. Das Knochenskelett der höheren Thierklassen, bestehend aus kohlensaurem Kalk und phosphorsaurem Kalk, das der niederen, welches nur aus kohlensaurem Kalk besteht (Korallen, Sepienknochen, Muschelschalen) hält Niemand für eine organische Verbindung; die Absonderungen von Kieselsäure in Thieren und Pflanzen; alle diese Substanzen sind unorganische, wiewohl man sagen kann, dafs sie von den Organismen aus den umgebenden Medien nur aufgenommen wurden, und wir daher nur diejenigen in ihnen enthaltenen Substanzen als wirklich organische betrachten dürfen, welche sich durch den Lebensprozefs aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff erst bilden, dadurch nämlich, dafs entweder diese Elemente unmittelbar aufgenommen werden (Sauerstoff beim Athmen) oder durch Zersetzung von einfachen unorganischen Verbindungen dieser Elemente (Zersetzung des Wassers und der Kohlensäure beim Vegetationsprozefs). Allein ein bei weitem gröfserer Einwurf erwächst unserem Klassifikationsprinzip durch die Erfahrung, dafs einige Substanzen, welche wirklich durch den Lebensprozefs gebildet werden, sich auch aus unorganischen Körpern künstlich darstellen lassen. Die Oxalsäure treffen wir in Pflanzen fertig gebildet; sie erzeugt sich indessen auch, wenn die bei der Destillation des Kaliums aus kohlensaurem Kali und Kohle erhaltene schwarze Masse mit Wasser behandelt wird, ferner wenn Cyangas mit Wasser oder Ammoniak in Berührung bleibt. Der Harnstoff, ein Erzeugnifs des Lebensprozesses, wird künstlich erhalten, wenn man eine Auflösung von cyansaurem Ammoniak abdampft.

Ungeachtet diese Beispiele beweisen, dafs es zweifelhaft bleibt, ob man Körper, wie Oxalsäure und Harnstoff, als organische oder als unorganische Verbindungen betrachten soll, so ist die Eintheilung aller chemischen Verbindungen in jene 2 grofsen Klassen nichtsdestoweniger im Allgemeinen sehr begründet, und es ist nicht zu übersehen, dafs die wichtigsten

Substanzen des Thier- und Pflanzenkörpers, welche die Hauptmasse desselben bilden, noch nicht auf dem Wege der Kunst sich haben erzeugen lassen; daſs sie sich durch die Unfähigkeit, zu krystallisiren, als solche charakterisiren, indem die Krystallisationskraft der organischen Natur fremd zu sein scheint, und jene beispielsweise angeführten Verbindungen durch ihre Eigenschaft, zu krystallisiren, den Beweis liefern, daſs sie an der Grenze organischer und unorganischer Verbindungen stehen.

Da die organischen Verbindungen, der Mehrzahl nach, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, so unterscheidet sie diese Einförmigkeit in ihrer elementaren Natur ganz wesentlich von den unorganischen Verbindungen, welche aus allen bekannten einfachen Stoffen gebildet werden. Man kann demnach mit Recht sagen: die Mannigfaltigkeit der unorganischen Verbindungen beruht auf der Qualität ihrer Bestandtheile, die der organischen Verbindungen auf der Quantität ihrer Bestandtheile.

Dennoch entsteht die Frage: wie kommt es, daſs so wenige (3 oder 4) Elemente so zahlreiche organische Verbindungen liefern können? um so mehr, als wir später sehen werden, daſs die Körper sich nicht in jedem beliebigen Verhältniſs mit einander verbinden, sondern nur gewisse Mengen des einen mit gewissen Mengen des anderen. Die Antwort hierauf ergiebt sich durch die Existenz der zusammengesetzten Radikale. Diese sind für die organischen Verbindungen, was die einfachen Stoffe für die unorganischen sind. So viele organische zusammengesetzte Radikale es also giebt, so viele neue Elemente zur Bildung organischer Verbindungen sind auch gegeben. Um also aus drei oder vier einfachen Stoffen die groſse Mannigfaltigkeit der organischen Substanzen hervorzubringen, hat die Natur einen ganz eigenthümlichen Weg eingeschlagen; sie hat aus den Elementen Verbindungen gebildet, welche selbst wieder alle Eigenschaften der Elemente besitzen. Die zusammengesetzten Radikale sind also die wahren Elemente organischer Verbindungen, nicht aber die einfachen Stoffe, woraus jene bestehen, und wenn diese zum Vorschein kommen, so ist auch jede Spur des organischen Ursprungs verschwunden.

Für den Aether ist das Aethyl, was für das Kali das Ka-

lium ist; ja wir sind selbst im Stande, beide Radikale, das einfache Kalium dem zusammengesetzten Aethyl zu substituiren. (Aus essigsaurem Aethyloxyd und Kali entsteht essigsaures Kali.)

Deswegen definirt man in neuerer Zeit sehr treffend: die unorganische Chemie ist die Lehre von den einfachen Radikalen und ihren Verbindungen; die organische Chemie ist die Lehre von den zusammengesetzten Radikalen und deren Verbindungen.

Die verschiedenen Ordnungen der chemischen Verbindungen und ihre Nomenklatur.

Die Gesetze, nach welchen sich einfache und die Stelle einfacher vertretende Körper verbinden, sind in der unorganischen und organischen Chemie dieselben.

1) Verbindungen erster Ordnung. Dies sind die Verbindungen eines einfachen Körpers mit einem anderen einfachen oder seine Stelle vertretenden zusammengesetzten Körper, oder eines zusammengesetzten, welcher die Stelle eines einfachen vertritt (eines zusammengesetzten Radikals), mit einem einfachen Körper oder einem zusammengesetzten (zusammengesetzten Salzbilder).

Kali = Kalium + Sauerstoff. Schwefelblei = Blei + Schwefel. Chlorsilber = Silber + Chlor. Aethyloxyd = Aethyl + Sauerstoff, Acetylchlorür = Acetyl + Chlor. Cyankalium = Kalium + Cyan. Mellonwasserstoff = Wasserstoff + Mellon. Aethylcyanür = Aethyl + Cyan. Cyanammonium = Ammonium + Cyan.

2) Verbindungen zweiter Ordnung. Sie entstehen, wenn zwei Verbindungen erster Ordnung sich unter einander verbinden.

Dahin gehören alle Verbindungen zweier Oxyde (Sauerstoffsalze, aus einer Sauerstoffsäure und einem basischen Oxyde bestehend); alle Verbindungen von Oxyden mit Chlorüren oder Schwefelmetallen; die Schwefelsalze (als Verbindungen zweier Schwefelmetalle); die doppelten Haloidsalze. Acetylsaures Aethyloxyd (Essigäther); Schwefelwasserstoff - Schwefeläthyl (Mercaptan).

3) Verbindungen dritter Ordnung. Sie entstehen, wenn zwei Verbindungen zweiter Ordnung sich unter einander verbinden.

Hieher gehören die Amphiddoppelsalze; z. B. wasserfreier Alaun = schwefelsaure Thonerde + schwefelsaurem Kali. Wasserfreies Seignettesalz = weinsteinsaures Kali + weinsteinsaurem Natron. Aetherschwefelsaurer Baryt = schwefelsaures Aethyloxyd + schwefelsaurem Baryt. Die von Mosander entdeckten Verbindungen zweier Doppelcyanüre, z. B. von Kaliumeisencyanür und Baryumeisencyanür.

4) Verbindungen vierter Ordnung. Sie entstehen, indem sich zwei Verbindungen dritter Ordnung mit einander verbinden.

Die Verwandtschaft zwischen zusammengesetzten Körpern, welche mit dem Grade ihrer Zusammensetzung abnimmt, wie wir dies schon früher (S. 30.) als ein allgemeines Gesetz aufgestellt haben, wird zwischen den Verbindungen dritter Ordnung schon so schwach, dafs ihre Vereinigung auf künstlichem Wege bisher noch nicht mit Sicherheit gelungen ist. Nur unter den Mineralien, bei deren Bildung die Verwandtschaft unstreitig durch Temperatur, Zeitdauer und andere Umstände sehr begünstigt war, scheinen Verbindungen vierter Ordnung vorzukommen. So ist der Mesolith eine Verbindung von zwei Doppelsalzen, nämlich von kieselsaurem Thonerde-Natron mit kieselsaurem Thonerde-Kalk. Allein selbst Fälle dieser Art lassen in der Regel glauben, dafs Verbindungen vierter Ordnung überhaupt nicht existiren, in sofern zwei Körper einander häufig ersetzen (s. Isomorphie), so dafs vielleicht im Mesolith nur eine Verbindung dritter Ordnung zu sehen wäre, ein Doppelsalz, kieselsaures Thonerde-Natron, in welchem ein Theil des Natrons durch Kalk ersetzt ist.

Verbindungen dieser verschiedenen Ordnungen vereinigen sich zuweilen unter einander. So besteht das krystallisirte schwefelsaure Natron aus einer Verbindung zweiter Ordnung (schwefelsaures Natron) und einer Verbindung erster Ordnung (Wasser); der krystallisirte Alaun aus einer Verbindung dritter Ordnung (schwefelsaures Thonerde-Kali) und einer erster Ordnung (Wasser). Salpetersaures Quecksilberoxydul verbindet

sich mit Quecksilberjodid; kieselsaure Thonerde verbindet sich mit Fluoraluminium; ameisensaures Kali verbindet sich mit Quecksilbercyanid; dies sind Beispiele der ersten Art, welche überhaupt die häufigere ist.

Unter den Verbindungen erster Ordnung sind die zahlreichsten und wichtigsten die Verbindungen einfacher Körper oder zusammengesetzter Radikale mit Sauerstoff. Ihr allgemeiner Name ist der eines Oxyds. Sie sind deswegen sehr zahlreich, weil viele einfache und zusammengesetzte Radikale sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbinden. So haben Eisen, Quecksilber, Baryum, Strontium, Wasserstoff zwei Oxyde; Antimon, Arsenik, Kupfer, Silber haben drei Oxyde; Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Blei, Iridium haben vier Oxyde; das Mangan hat fünf Oxyde. Die verschiedenen Oxyde eines und desselben Körpers, oder seine Oxydationsstufen, werden durch besondere Namen unterschieden, wiewohl nicht ihr Sauerstoffgehalt, sondern ihre chemischen Eigenschaften die Grundlage für ihre Klassifikation sind. Man unterscheidet nämlich zwei Klassen von Oxyden:

1) Oxyde, welche sich unter einander verbinden können. Dies sind die elektropositiven Oxyde (Basen, Sauerstoffbasen, basische Oxyde) und die elektronegativen Oxyde (Säuren, Sauerstoffsäuren).

2) Oxyde, welche sich unter einander nicht verbinden können. Dies sind die Suboxyde und Superoxyde.

Was zuvörderst diese zweite, minder zahlreiche und wichtige Klasse der Oxyde anbetrifft, so sind dieselben dadurch ausgezeichnet, dafs sie mit anderen Oxyden keine Verbindungen eingehen. Die Suboxyde, welche die niedrigste Oxydationsstufe des Körpers bilden, bei welchem sie vorkommen, enthalten zu wenig Sauerstoff für diesen Zweck. Bringt man sie mit Säuren in Berührung, so zerfallen sie gewöhnlich in Metall und ein höheres basisches Oxyd, welches letztere sich dann mit der Säure unmittelbar verbindet. (Verhalten des Bleisuboxyds zu Säuren. Das Kupferoxydul steht auf der Grenze zwischen den Suboxyden und den basischen Oxyden, denn obwohl es sich mit mehreren Säuren verbindet, so zerfällt es doch mit anderen in Kupfer und Kupferoxyd.)

Die S u p e r o x y d e dagegen, welche oft die höchste Oxydationsstufe des Körpers bilden, bei dem sie vorkommen, verwandeln sich bei der Einwirkung der Säuren in niedrigere basische Oxyde und freiwerdenden Sauerstoff. (Blei- oder Mangansuperoxyd mit Säuren.)

Ihre lateinische Nomenklatur ist sehr einfach, indem man das Wort ***Suboxydum*** oder ***Superoxydum*** (besser wäre ***Hypoxydum*** und ***Hyperoxydum***) dem in ein Adjektiv verwandelten Namen des Radikals voransetzt. Z. B. ***Suboxydum plumbicum***, ***Superoxydum manganicum.***

Bei weitem wichtiger dagegen ist die Klasse derjenigen Oxyde, welche fähig sind, sich unter einander zu verbinden. Allein nicht jedes Oxyd verbindet sich im Allgemeinen mit jedem anderen, sondern man bemerkt zwei verschiedene Gruppen: S ä u r e n und B a s e n, oder, genauer gesagt, Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen. Die Oxyde einiger Radikale sind ausschliefslich Säuren, z. B. die des Schwefels, Selens, Chlors, Jods; oder ausschliefslich Basen, z. B. des Quecksilbers, Cers; oder beide, z. B. die Oxyde des Molybdäns, Wolframs, Chroms; oder endlich es sind aufserdem noch Suboxyde oder Superoxyde darunter vorhanden, wie beim Mangan.

In der Nomenklatur müssen die verschiedenen Oxydationsstufen unterschieden werden, und dies geschieht bei den Säuren auf eine etwas andere Art wie bei den Basen. Bildet ein Radikal mit Sauerstoff mehrere Säuren, so wird die niedrigere Oxydationsstufe durch Flexion des Radikals (Endigung ige im Deutschen, *eux* im Französischen, *ous* im Englischen, *osum* im Lateinischen) bezeichnet. Kommen aufser diesen noch eine niedrigere oder höhere Oxydationsstufe, welche Säuren sind, hinzu, so wird für jene die Partikel: u n t e r (französisch, englisch und lateinisch: *hypo*), für diese: ü b e r (in den fremden Sprachen: *hyper*) dem Namen derjenigen Oxydationsstufe vorangesetzt, unter oder über welcher sie in der Oxydationsreihe stehen. Z. B.

Unterschweflige S.
Schweflige S.
Unterschwefelsäure.
Schwefelsäure.

Unterchlorige S.
Chlorige S.
Chlorsäure.
Ueberchlorsäure.

A. hypochloreux.	*Hypochlorous A.*	*A. hypochlorosum.*
- *chloreux.*	*Chlorous* -	- *chlorosum.*
- *chlorique.*	*Chloric* -	- *chloricum.*
- *hyperchlorique.*	*Hyperchloric* -	- *hyperchloricum.*

Bildet ein Radikal zwei basische Oxyde, so heiſst d niedere Oxydul, das höhere Oxyd (im engeren Sinn Liegt zwischen diesen ein drittes, dessen Sauerstoffgehalt d $1\frac{1}{2}$fache des Oxyduls ist, so heiſst es Sesquioxydul, u liegt ein solches über dem Oxyd, so heiſst es Sesquioxy Die Nomenklatur der fremden Sprachen wird sich aus d folgenden Beispielen leicht ergeben:

Eisenoxydul.
Eisenoxyd.

Oxide ferreux.	*Ferrous Oxid.*	*Oxydum ferrosum.*
- *ferrique.*	*Ferric* -	- *ferricum.*

Iridiumoxydul.
Iridiumsesquioxydul.
Iridiumoxyd.
Iridiumsesquioxyd.

O. irideux.	*Iridous O.*	*O. iridosum.*
Sesquiox.	*Sesquiiridous O.*	- *sesquiiridosum.*
O. iridique.	*Iridic O.*	- *iridicum.*
Sesquiox.	*Sesquiiridic O.*	- *sesquiiridicum.*

Die französischen und englischen Chemiker bedienen si indessen gewöhnlich einer andern Nomenklatur, indem sie d verschiedenen basischen Oxyde als erstes, zweites, dri tes unterscheiden, und dies durch die griechischen Zahlwö ter andeuten. Die höchste Oxydationsstufe heiſst auch häuf Peroxyd. Z. B.

Eisenoxydul.
Eisenoxyd.

Protoxide de fer.	*Protoxide of iron.*
Deutoxide oder *Peroxide de fer.*	*Deutoxide* oder *Peroxide of iron.*

Diese auch von einigen deutschen Schriftstellern angenommene Nomenklatur ist nicht empfehlenswerth, weil in dem Fall, dafs eine neue zwischenliegende Oxydationsstufe gefunden wird, die Nomenklatur der bekannten abgeändert werden mufs, was leicht zu Irrthümern Anlafs giebt.

Einige wenige nichtmetallische Oxyde scheinen nicht in die beiden von uns gemachten Abtheilungen zu passen; dies rührt daher, weil sie wegen schwacher Verwandtschaft nur schwer Verbindungen eingehen. Dahin gehört Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, Phosphoroxyd, Kohlenoxyd. Doch hat Stickstoffoxyd basische Eigenschaften, in sofern es sich mit Säuren, z. B. Schwefelsäure, verbindet, und Kohlenoxyd bildet ein zusammengesetztes Radikal, indem es sich mit Chlor verbindet.

Dafs empirische Namen oft die Stelle der rationellen oder systematischen vertreten, ist bekannt genug; wie man Kali statt Kaliumoxyd, Thonerde statt Aluminiumoxyd, Salpetersäure statt Stickstoffsäure sagt. Da sie schon seit langer Zeit im Gebrauch sind, und oft durch Kürze sich empfehlen, so ist es gut, sie beizubehalten.

Der saure und basische Charakter der Oxyde ist aber nichts Constantes. Wir werden im nächsten Abschnitt, welcher die elektrochemische Theorie behandelt, sehen, dafs man sich jede chemische Verbindung zweier Körper als einen elektrischen Prozefs zu denken habe, und dafs die beiden Körper vor ihrer Verbindung entgegengesetzte freie Elektricität besitzen, dafs der eine elektropositiv, der andere elektronegativ sei. Da dieser entgegengesetzte elektrische Zustand allen Körpern im Augenblick ihrer Verbindung zukommt, so gilt er auch für die Klasse der Oxyde, und wir haben in sofern schon den Unterschied zwischen elektropositiven Oxyden oder Basen und elektronegativen Oxyden oder Säuren hervorgehoben.

Wenn z. B. ein Sauerstoffsalz durch den elektrischen Strom zersetzt wird, so tritt das eine Oxyd an dem positiven Pol, das andere an dem negativen Pol frei auf. Das an dem positiven Pol frei auftretende besitzt folglich freie negative Elektricität; es ist der negativ elektrische oder elektronegative Bestandtheil des Salzes, die Säure; das an dem negativen Pol

sich ansammelnde Oxyd hingegen mufs freie positive Elektricität besitzen; es ist der positiv elektrische oder elektropositive Bestandtheil des Salzes, die Basis. Diese beiden Begriffe von Säure und Basis bedingen sich also gegenseitig.

Wir werden indessen weiterhin gleichfalls sehen, — müssen es jedoch hier vorläufig erwähnen — dafs der elektrochemische Charakter der Körper nichts Absolutes ist, dafs ein Körper, der elektropositiv ist, dies nicht immer zu sein braucht, dafs er unter Umständen, gegen gewisse Körper, sich ebenso gut elektronegativ verhalten kann. Weil in jedem Körper die entgegengesetzten Elektricitäten, im Zustande der Ruhe gegenseitig gebunden, sich vorfinden, so kann eben deswegen bald die eine, bald die andere frei werden, der Körper kann in Berührung mit einem anderen elektropositiv, in Berührung mit einem dritten elektronegativ sein. Dies gilt mithin auch für die Oxyde. Ein Oxyd kann elektropositiv sein oder als Basis auftreten gegen ein anderes, und es kann eben sowohl elektronegativ sein oder als Säure auftreten gegen ein drittes. Dieser Wechsel des elektrochemischen Charakters, welcher überhaupt nur bei denjenigen Körpern sich zeigt, die nicht die stärksten Verwandtschaften haben, zeigt sich auch im Allgemeinen nur bei solchen Oxyden, welche minder starke Verwandtschaften zu anderen besitzen. Die stärksten, entschiedensten elektropositiven Oxyde (Basen) sind dies stets, und ebenso die stärksten elektronegativen Oxyde (Säuren).

Die Alkalien und die ihnen zunächst stehenden alkalischen Erden sind stets Basen; die stärksten Säuren (die höheren Oxydationsstufen, früher auch vollkommene Säuren genannt, zum Unterschiede von den niederen, unvollkommenen) sind unter allen Umständen Säuren, z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Chlorsäure.

Nur die schwächeren Basen und die schwächeren Säuren zeigen jenen Wechsel ihrer elektrochemischen Natur, und zwar so, dafs eine schwächere Basis, mit einer starken Basis in Berührung, zu einer Säure wird, und eine schwächere Säure, mit einer starken Säure in Berührung, zu einer Basis wird.

Beispiele von schwächeren Basen, welche als Säuren auftreten können, liefern die meisten Erden und basischen Me-

talloxyde. Die Thonerde verbindet sich z. B. mit dem Kali und Natron, und ist in dieser Verbindung die Säure. Ihre Verbindung mit der Talkerde kommt in der Natur vor als Spinell, die mit Zinkoxyd als Gahnit, die mit Bleioxyd als Bleigummi. In allen diesen Verbindungen, welche man Aluminate nennt, ist die Thonerde die Säure. Wie die Thonerde verhält sich das Eisenoxyd, welches ihre Stelle in jenen Verbindungen nicht selten ganz oder zum Theil einnimmt; so ist der Magneteisenstein eine Verbindung von Eisenoxyd (Säure) mit Eisenoxydul (Basis), und schmilzt man kohlensaure Alkalien mit Eisenoxyd, so treibt es gleich der Kieselsäure die Kohlensäure aus, und es entstehen bestimmte Verbindungen mit Kali oder Natron. Aus dieser Eigenschaft des Eisenoxyds, elektronegativ zu erscheinen, erklärt sich die auch bei der Thonerde bekannte Thatsache, dafs, wenn man es aus seinen Salzen, worin es als Basis enthalten ist, durch ein Alkali niederschlägt, der Niederschlag nie reines Eisenoxyd, sondern alkalihaltig ist, weshalb man sich bei Analysen zu seiner Fällung des Ammoniaks bedienen mufs, welches bei nachherigem Glühen des Niederschlags entweicht.

Andere Beispiele solcher Oxyde (die man amphotere nennt) liefern Antimonoxyd, arsenige Säure, Zinnoxyd, Titansäure, Goldoxyd, Uranoxyd, Bleioxyd (welches sich mit den Alkalien und mit Silberoxyd verbindet). Unter den nicht metallischen Oxyden gehört hieher die salpetrige Säure (in ihren Verbindungen mit Basen, so wie mit Salpetersäure). Die nichtmetallischen Stoffe bilden indessen, wie schon früher bemerkt wurde, vorzugsweise Säuren, nur das Stickstoffoxyd verhält sich elektropositiv, in sofern es sich mit schwefliger Säure zu Nitroschwefelsäure, und mit Schwefelsäure zu jener krystallisirten Substanz verbindet, welche bei der Darstellung dieser Säure sich zuweilen erzeugt.

Wir haben bisher nur von den Sauerstoffverbindungen, den Oxyden, gesprochen. Es giebt indessen noch drei andere einfache Körper, deren Verbindungen denen des Sauerstoffs ganz analog sind. Dies sind Schwefel, Selen und Tel-

lur, welche für sich schon eine sehr wohl charakterisirte natürliche Gruppe bilden.

Was zunächst den Schwefel betrifft, so verbindet er sich, wie der Sauerstoff, fast mit allen einfachen und zusammengesetzten Radikalen, mit vielen derselben in mehreren Verhältnissen, so dafs man bei einem und demselben Radikal oft mehrere Schwefelungsstufen wie Oxydationsstufen zu unterscheiden hat. In der Regel entsprechen die Schwefelungsstufen eines Körpers seinen Oxydationsstufen; sie sind diesen proportional, was die Zusammensetzung betrifft. Diese häufig gebrauchten Ausdrücke sind so zu verstehen: Wenn z. B. ein Radikal sich mit Sauerstoff in 3 Verhältnissen verbindet, und in diesen 3 Oxydationsstufen bei gleicher Menge des Radikals die Sauerstoffmengen sich verhalten wie 1:2:3, so bildet dasselbe Radikal auch 3 Schwefelungsstufen, in denen bei gleicher Menge Radikal sich die Schwefelmengen verhalten wie 1:2:3. Dann entspricht die erste (niedrigste) Oxydationsstufe der ersten (niedrigsten) Schwefelungsstufe oder ist ihr proportional u. s. w.

So verbinden sich

100 Th. Quecksilber mit 3,95 Th. Sauerstoff zu Quecksilberoxydul
100 - - - 7,90 - - - Quecksilberoxyd
und
100 Th. Quecksilber m. 7,95 Th. Schwefel zu Quecksilbersulfuret
100 - - - 15,90 - - - Quecksilberbisulfuret.

Die Sauerstoffmengen beider Oxyde stehen in dem Verhältnifs von 1:2, und die Schwefelmengen in beiden Schwefelmetallen verhalten sich gleichfalls wie 1:2. Man sagt deshalb, das Quecksilbersulfuret entspreche oder sei proportional dem Queksilberoxydul, das Bisulfuret dem Oxyde. Späterhin werden wir bei Gelegenheit der Aequivalente noch eine genauere Bestimmung dieser Ausdrücke erhalten.

Wenn nun gleich den verschiedenen Oxydationsstufen verschiedene Schwefelungsstufen entsprechen, so giebt es doch Fälle, wo ein Radikal weniger oder mehr Schwefelungsstufen als Oxyde bildet. So kennen wir vom Mangan (wenigstens mit Sicherheit) nur eine Schwefelungsstufe, welche dem Manganoxydul entspricht, obwohl es noch 4 andere Oxydations-

stufen des Mangans giebt. So verbindet sich das Kalium mit dem Sauerstoff nur in drei Verhältnissen, mit dem Schwefel hingegen in fünf. Von dem Ammonium, welches nur ein Oxyd bildet, kennen wir ebenfalls mehrere Schwefelungsstufen.

Aber nicht blos in dieser Analogie der Zusammensetzung liegt die grofse Aehnlichkeit der Schwefelverbindungen und der Oxyde, sondern insbesondere darin, dafs sie, wie die letzteren, gleichfalls in 2 Klassen zerfallen; nämlich:

1) Schwefelverbindungen, welche sich unter einander nicht verbinden, welche mithin den Suboxyden und Superoxyden ähnlich sind, und deswegen auch als Subsulfurete und Supersulfurete bezeichnet werden. Jene sind die niedrigsten, diese die höchsten Schwefelungsstufen. So giebt es Bleisubsulfurete [1]), mehrere Kaliumsupersulfurete. Will man sie unterscheiden, so bezeichnet man das mit der geringsten Schwefelmenge als Subsulfuret oder Supersulfuret schlechthin, und die übrigen nach den Multiplen des Schwefels. Z. B. Subsesquisulfuret, Subbisulfuret, Supersesquisulfuret, Superbisulfuret. Im Lateinischen z. B. *Subsulfuretum plumbicum*, *Superbisulfuretum kalicum*. Diese Verbindungen sind gleich den Suboxyden und Superoxyden nicht zahlreich.

2) Schwefelverbindungen, welche sich unter einander verbinden, welche mithin den eigentlichen Oxyden, den Säuren und Basen, entsprechen. Berzelius, welcher diese Eigenschaft zuerst wahrnahm, betrachtet sie demzufolge wirklich als Basen und Säuren, und man darf in der That gar nicht anstehen, diese Bezeichnung für sie zu gebrauchen, da die Verbindungen zweier solcher Schwefelverbindungen den Charakter wahrer Salze besitzen, wie sie aus der Vereinigung einer Sauerstoffsäure und einer Sauerstoffbasis hervorgehen. Beide Klassen unterscheidet man, indem man die elektronegativen Sulfide (Sulfosäuren), die elektropositiven Sulfurete (Sulfobasen) nennt. Ihre Nomenklatur, wenn mehrere bei einem Radikal vorkommen, ist ganz der der Oxyde analog, wie folgende Beispiele zeigen:

1) Richtiger wäre eigentlich Sulphuret, *sulphuretum*, doch kann das p, der Kürze wegen, wohl wegfallen.

So haben wir ein antimoniges Sulfid, *Sulfidum stibiosum* und ein Antimonsulfid, *S. stibicum.*

Von den Sulfureten gilt dasselbe, wiewohl die deutsch Nomenklatur hier unvollkommener ist, und man die Schwefel mengen im Namen ausdrückt. Z. B.

Kupfersulfuret, *Sulfuretum cuprosum,* entspricht dem Kupferoxydul, *Oxydum cuprosum.*

Kupferbisulfuret, *Sulfuretum cupricum,* entspricht dem Kupferoxyd, *Oxydum cupricum.*

Den Sesquioxyden entsprechen Sesquisulfurete u. s. w.

Als allgemeine Regel kann man annehmen, dafs einem elektronegativen Oxyd auch eine elektronegative Schwefelverbindung, ein Sulfid, entspricht, und einem elektropositiven oder basischen Oxyde auch eine elektropositive Schwefelverbindung ein Sulfuret. Die sogenannten elektronegativen Metalle, wie Zinn, Antimon, Arsenik, Wolfram, Molybdän, Gold, Platin Osmium, bilden mit Sauerstoff gleichwie mit Schwefel vorzugsweise Säuren.

Wie aber der elektrochemische Charakter eines Oxyds oft wechselt, so auch der mancher Schwefelverbindungen. So ist die höchste Schwefelungsstufe des Quecksilbers elektropositiv, ein Sulfuret, gegen entschieden elektronegative Schwefelmetalle, wie Schwefelantimon und Schwefelarsenik; sie ist aber elektronegativ, ein Sulfid, gegen stark elektropositive Schwefelmetalle, wie Schwefelkalium oder Schwefelnatrium (eine solche krystallisirbare Verbindung bildet sich unter anderen bei der Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege).

Was vom Schwefel gesagt wurde, gilt auch vom Selen und Tellur; auch hier giebt es Selenide und Selenüre; Telluride und Tellurüre, wiewohl diese Verbindungen bei der Seltenheit beider Substanzen noch wenig bekannt sind.

Wir haben mithin im Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur vier Körper, welche die Eigenschaft besitzen, mit den Radikalen sowohl Säuren als Basen zu bilden. Berzelius

hat sie daher *Corpora amphigenia*, Säuren- und Basenbilder, genannt. Eine Säure ist also eine elektronegative Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- oder Tellurverbindung, und eine Basis ist eine elektropositive Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- oder Tellurverbindung.

Amphidsalze.

Die Verbindung einer Säure und einer Basis giebt ein Amphidsalz, und wir haben demnach 4 Klassen von Amphidsalzen, nach der Beschaffenheit des Säuren- und Basenbilders, zu unterscheiden, nämlich:

1) Sauerstoffsalze *(Oxysalia)*, d. h. Verbindungen zweier elektrochemisch verschiedener Oxyde.

2) Schwefelsalze *(Sulfosalia)*, Verbindungen zweier elektrochemisch verschiedenen Schwefelverbindungen.

3) Selensalze *(Seleniosalia)*, und 4) Tellursalze *(Telluriosalia)*, Verbindungen zweier Selen- oder Tellurverbindungen.

Sauerstoffsalze.

Die Sauerstoffsalze sind die zahlreichsten und wichtigsten unter den Amphidsalzen. Ihre Nomenklatur ist sehr einfach, in sofern im Deutschen der Name der Säure als Adjektiv vorangesetzt wird, im Lateinischen dagegen der der Säure als Substantiv vor dem der Basis als Adjektiv steht. So heifst jedes kohlensaure Salz *Carbonas*, alle zusammen *Carbonates*; jedes schwefelsaure Salz *Sulfas*, jedes schwefligsaure *Sulfis*, jedes unterschwefelsaure *Hyposulfas*, jedes unterschwefligsaure *Hyposulfis*. Auch im Deutschen sagt man: ein Carbonat, Sulfat, Sulfit (nicht zu verwechseln mit Sulfid), Hyposulfat, Hyposulfit. Im Französischen und Englischen verbindet man beide Namen als Substantive durch eine Partikel. Z. B.

Arseniksaures Natron:	***Arsenias natricus.***
	Arseniate de soude.
	Arseniate of soda.
Arsenigsaures Natron:	***Arseniis natricus.***
	Arsenite de soude.
	Arsenite of soda.

Phosphorsaurer Kalk:	***Phosphas calcicus.***
	Phosphate de chaux.
	Phosphate of lime.
Phosphorigsaures Kali:	***Phosphis kalicus.***
	Phosphite de potasse.
	Phosphite of potash.
Unterphosphorigsaures Bleioxyd:	***Hypophosphis plumbicus.***
	Hypophosphite de plomb.
	Hypophosphite of lead.

Die Endigung ***is*** in ***Sulfis*** entspricht mithin dem ***osum*** im Namen der Säure, und die Endigung ***as*** der von ***icum.***

Wir sind genöthigt, hier vorläufig eine sehr wichtige Thatsache zu berühren, obgleich dieselbe erst bei Entwickelung der chemischen Proportionen erörtert werden soll, nämlich die Proportionalität des Sauerstoffs in der Säure und Basis eines Salzes (ganz allgemein: die Proportionalität des Säuren- und Basenbilders in der Säure und Basis eines Amphidsalzes). In den Salzen einer Säure steht nämlich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure stets in demselben, und zwar in einem sehr einfachen Verhältnifs. Der Sauerstoff der Säure ist ein Multiplum, das Doppelte, Dreifache, Vierfache, Fünffache u. s. w. von dem Sauerstoffgehalt der Basis.

Vergleichen wir z. B. einige kohlensaure Salze, so ist ihr Gehalt an Säure und Basis selbst sehr verschieden, und steht in keinem bestimmten Verhältnifs.

	Kohlensaures Kali enth. in 100 Th.	Kohlensaures Bleioxyd enth. in 100 Th.	Kohlensaurer Kalk enth. in 100 Th.
Basis	68,09	83,46	56,29
Säure	31,91	16,54	43,71

Suchen wir aber den Sauerstoffgehalt in diesen verschiedenen Gewichtsmengen von Säure und Basis, so finden wir:

	Sauerstoff		Sauerstoff		Sauerstoff
68,09 Kali	= 11,53	83,46 Bleioxyd	= 5,98	56,29 Kalk	= 15,81
31,91 Kohlens.	= 23,07	16,54 Kohlens.	= 11,96	43,71 Kohlens.	= 31,62

Der Sauerstoffgehalt der Kohlensäure ist nicht allein im Kalisalze doppelt so grofs wie der der Basis, sondern auch in den übrigen und allen anderen kohlensauren Salzen. So

ist in den schwefelsauren Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure das Dreifache von dem der Basis; z. B.

	Schwefelsaurer Baryt enth. in 100 Th.	Sauerst.		Schwefelsaures Eisenoxydul enth. in 100 Th.	Sauerst.
Baryt	65,63	= 6,85	Eisenoxydul	46,71	= 10,63
Schwefelsäure	34,37	= 20,55	Schwefelsäure	53,29	= 31,89

So ist in den salpetersauren, chlorsauren, jodsauren, bromsauren Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure 5mal so groſs als der der Basis.

Gleichwie sich aber der Sauerstoff selbst mit einem Radikal oft in mehr als einem Verhältniſs verbindet und verschiedene Oxydationsstufen erzeugt, so verbindet sich eine Säure oft in mehreren Verhältnissen mit einer Basis, und es entstehen dadurch ihre verschiedenen Sättigungsstufen. So verbindet sich die Kohlensäure mit dem Kali in drei Verhältnissen; dasselbe gilt von der Oxalsäure, und überhaupt von vielen Säuren.

Geht man nun von einer dieser Sättigungsstufen aus, und nennt man die Salze, welche auf dieser gewählten Sättigungsstufe stehen, neutrale Salze, so sind die, welche mehr Säure enthalten, saure Salze, und die, welche mehr Basis enthalten, basische Salze einer und derselben Säure.

Geht man z. B. von demjenigen kohlensauren Kali aus, worin die Kohlensäure zweimal so viel Sauerstoff enthält als das Kali, und nennt diese Verbindung neutrales kohlensaures Kali, so giebt es noch zwei andere Verbindungen der Kohlensäure mit Kali, welche $1\frac{1}{2}$ und 2mal so viel Kohlensäure enthalten, als das neutrale Salz (wenn man in allen die Menge der Basis gleich setzt), und welche deshalb saure kohlensaure Salze sind.

So nennt man diejenigen schwefelsauren, oxalsauren, essigsauren Salze neutrale, in welchen die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält als die Basis.

Es entsteht nun aber die Frage: Warum hat man gerade diese Sättigungsstufen als die neutralen betrachtet? Welches ist überhaupt der Begriff eines neutralen Salzes?

Neutral und gesättigt sind ähnliche (verwandte) Be-

griffe. Eine Verbindung ist neutral, wenn sich die entgegengesetzten Eigenschaften ihrer Bestandtheile in ihr so ausgeglichen haben, dafs sie nicht mehr merklich sind: eine Verbindung ist gesättigt, wenn ihre Bestandtheile in derjenigen Menge verbunden sind, dafs eine neue Menge des einen oder des anderen nicht mehr aufgenommen wird, wenn also ein Zustand des Gleichgewichts eingetreten ist. Fügen wir einem Alkali so viel Säure hinzu, dafs die Flüssigkeit weder sauer noch alkalisch reagirt, so haben wir eine neutrale Auflösung. Allein eine gesättigte Auflösung ist nicht immer eine neutrale. Lösen wir Kupferoxyd in Salpetersäure auf, und zwar gerade in der hinreichenden Menge, so ist die Säure unstreitig mit Kupferoxyd gesättigt, und doch ist die Flüssigkeit nicht neutral, denn sie röthet blaue Pflanzenfarben, wie z. B. Lackmus. Aufserdem bedient man sich des Ausdrucks gesättigt auch bei jener früher betrachteten Klasse loserer chemischer Verbindungen, welche wir mit dem Namen einfacher Lösungen bezeichnet haben. So spricht man von der gesättigten Lösung eines Salzes in Wasser, während der Begriff der Neutralität nur bei festen chemischen Verbindungen Anwendung findet, wo die Eigenschaften der Bestandtheile nach der Vereinigung nicht mehr erkennbar sind.

Ein neutrales Salz wäre demnach ein solches, welches weder die Eigenschaften der freien Säure, noch die der freien Basis zeigt. Zu diesen Eigenschaften gehört, nächst dem Geschmack, ganz besonders die Fähigkeit der Säuren, gewisse blaue Pflanzenfarben (Lackmus) zu röthen, und die der Basen, diese gerötheten wieder in blaue zu verwandeln, oder gelbe Pigmente (der Kurkuma) in braun zu verändern.

Es scheint mithin sehr leicht, zu bestimmen, welche Sättigungsstufe (Sättigungsreihe) einer Säure die neutrale ist, in sofern man nur auf die Reaktion zu achten hat. Von den verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit Kali reagirt diejenige neutral, in welcher die Säure 3mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält; dieses Salz ist folglich das neutrale, und die übrigen sind saure Salze, da sie bei derselben Menge Kali, wie das neutrale, mehr Säure enthalten, und in der That schmecken und reagiren sie auf Pflanzenfarben sauer. Allein

mehrere Umstände rauben diesem Kriterium eines neutralen Salzes fast allen Werth.

1) Die Unlöslichkeit vieler Salze in Wasser oder anderen indifferenten Flüssigkeiten. Ein unlösliches Salz kann weder Geschmack noch Reaktion auf Pflanzenfarben besitzen, da beide erst durch ein Auflösungsmittel wahrnehmbar sind. Reagirt doch die wasserfreie Schwefelsäure im trockenen Zustande nicht einmal sauer.

2) Der Umstand, dafs eine starke Säure mit zwei verschiedenen Basen, einer starken und einer schwachen, in gleichem Grade gesättigt sein kann, ohne die letztere zu neutralisiren, weil nämlich die schwächere Basis nicht vermögend ist, die sauren Eigenschaften der starken Säure ganz zu decken; die gesättigte Verbindung wird also nicht neutral sein, sondern sauer reagiren. Umgekehrt wird eine starke Basis, in einem Fall durch eine starke Säure, und in einem anderen durch eine schwache Säure gesättigt werden, und doch wird nur im ersten Fall ein neutral reagirendes Salz erfolgen, im zweiten werden die alkalischen Eigenschaften der starken Basis immer vorwalten.

Beispiele sind zahlreich. Das schwefelsaure Kali, das in der Potasche enthaltene kohlensaure Kali und das schwefelsaure Kupferoxyd (Kupfervitriol) betrachtet man allgemein als neutrale Salze, und doch ist ihre Reaktion ganz verschieden. Denn während das erste wirklich gegen Pflanzenfarben indifferent ist, reagirt das zweite alkalisch und das dritte sauer, und wenn wir insbesondere das schwefelsaure Kali und das schwefelsaure Kupferoxyd vergleichen, so finden wir, dafs ihr Sättigungsgrad der nämliche ist, da in beiden die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält wie die Basis. Das Kali ist aber eine starke, das Kupferoxyd eine viel schwächere Basis, so dafs die saure Reaktion der Schwefelsäure wohl durch jenes, nicht aber durch dieses vernichtet werden kann. Deswegen müssen die alkalischen Salze mit schwächeren Säuren alkalisch reagiren, und aus gleichem Grunde müssen die metallischen Salze mit starken Säuren eine saure Reaktion zeigen. Alles beweist, dafs die Reaktion auf Pflanzenfarben (denn der Geschmack kann nicht in Betracht kommen) nur in dem Fall

für die Neutralität eines Salzes entscheiden kann, wenn Säure und Basis von ziemlich gleicher Stärke sind.

3) Die Eigenschaft vieler, besonders der schwächeren Säuren, zahlreiche Sättigungsgrade zu bilden, von denen keiner mehr oder minder neutral genannt werden kann als der andere.

Wir haben also zu untersuchen, welche Umstände die Wahl einer bestimmten Sättigungsreihe als der neutralen bedingen. Wir haben die Widersprüche zu lösen, dafs z. B. neutrales kohlensaures Kali alkalisch, und saures kohlensaures Kali neutral reagirt. Der Begriff eines neutralen Salzes kann nicht immer die gegenseitige Aufhebung der Eigenschaften von Säure und Basis sein, wie dies anfangs schien.

Vergleichen wir die verschiedenen Sättigungsgrade einer starken Säure, z. B. der Schwefelsäure, mit starken Basen, wie die Alkalien sind, so finden wir, dafs diejenige Sättigungsreihe, worin die Schwefelsäure dreimal so viel Sauerstoff wie die Basis enthält, allein neutrale Reaktionen zeigt. Wir bestimmen deshalb diese Reihe als die neutrale; wir bestimmen sie aber, wie wohl zu bemerken, an Beispielen, wo die Stärke der Säure und Basis keine grofse Differenz zeigt. Haben wir nun diejenigen schwefelsauren Alkalien als die neutralen festgestellt, in welchen das Sauerstoffverhältnifs von Säure und Basis $= 3:1$ ist, so folgt, dafs auch alle übrigen schwefelsauren Salze, die dasselbe Verhältnifs zeigen, neutrale sein müssen, und wenn wir dann finden, dafs viele schwefelsaure Metallsalze (der eigentlichen Metalle) sauer reagiren, so thut das der Vorstellung, dafs sie neutral seien, keinen Eintrag, weil wir uns erinnern, dafs sie, von einer starken Säure und schwächeren Basen gebildet, unmöglich neutral reagiren können.

Wählen wir andererseits die kohlensauren Salze. Suchen wir bei ihnen den Begriff der Neutralität festzustellen, so dürfen wir nicht von den alkalischen Salzen ausgehen, weil die Kohlensäure keine der stärkeren Säuren ist, sondern wir müssen die kohlensauren Erden und Metalloxyde in Betracht ziehen, und bei diesen finden wir, dafs die Reihe, in welcher die Kohlensäure doppelt so viel Sauerstoff enthält als die Basis, die bei weitem zahlreichste ist, welche dadurch, dafs sie sich

vorzugsweise bildet, zeigt, dafs in ihr jenes Gleichgewicht zwischen Säuren und Basen möglichst erreicht sei. Diese Reihe betrachten wir als die neutrale, wenngleich ihre Glieder wegen Unlöslichkeit keine Reaktion auf Pflanzenfarben äufsern können. Finden wir alsdann, dafs die kohlensauren Salze der Alkalien, welche mit ihnen auf gleicher Sättigungsstufe stehen, nicht neutral, sondern alkalisch reagiren, so wird uns dies nicht befremden, da die starke alkalische Reaktion solcher Basen durch die schwache saure Reaktion der Kohlensäure nicht verdeckt werden kann. Dieser Fall tritt erst bei den sauren kohlensauren Alkalien ein.

Früher, als man die Principien, worauf es hier ankommt, noch nicht klar entwickelt hatte, und sich fast nur an die äufseren Reaktionen hielt, nannte man das kohlensaure Kali der Potasche basisch, und das zweifach kohlensaure Kali neutral.

Neutrale Salze sind folglich diejenigen, in denen das Sauerstoffverhältnifs zwischen Säure und Basis so ist, wie in den äufserlich neutralsten Verbindungen der Art. Oder es sind diejenigen Sättigungsgrade, deren Glieder, wenn Säure und Basis von nahe gleicher Stärke sind, neutral reagiren.

Trotz dieser Feststellung des Neutralitätsbegriffs giebt es Fälle, in denen die Wahl eigentlich rein willkürlich ist. Bildet eine Säure mehrere Sättigungsreihen, von denen keine durch ihre Eigenschaften berechtigt, sie vorzugsweise als die neutrale zu betrachten, ja wenn noch dazu kommt, dafs einige dieser Reihen gleich häufig sich bilden, so ist es ganz und gar Sache der Willkür, die eine oder die andere als die neutrale anzusehen. Dieser Fall tritt bei der Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure ein.

Wir kennen mehrere Sättigungsreihen der Phosphorsäure, in denen, wenn man den Sauerstoffgehalt der Säure $=5$ setzt, der der Basis $=1$, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 4, 5, 6 ist. Die Wahl der Reihe, welche das Verhältnifs von $2:5$ hat, als der neutralen, ist ganz willkürlich, wie wir später bei Erörterung der Constitution der Salze noch besonders sehen werden.

In den borsauren Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Basis, wenn man den der Säure $=3$ setzt, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 3.

Lange nahm man das Verhältnifs von $\frac{1}{2}:3=1:6$ als das neutrale, weil der Borax in diese Reihe gehört. Als aber später borsaure Salze sich fanden, in denen nur halb so viel Säure enthalten ist, die also das einfachere, auch bei den neutralen Salzen anderer Säuren wiederkehrende Verhältnifs von $1:3$ haben, wurden sie als die neutralen borsauren Salze betrachtet, und der Borax ist seitdem ein saures Salz, trotz seiner alkalischen Reaktion.

Die kieselsauren Salze kommen in der Natur in zahlreichen Sättigungsgraden vor, in denen, wenn der Sauerstoff der Säure $=3$ ist, der der Basis $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4, 6, 9 ist. Unter ihnen sind diejenigen am zahlreichsten, welche das Verhältnifs $1:3$ und $1\frac{1}{2}:3$ oder $1:2$ haben; beide Verhältnisse sind einfach; dafs man aber das von $1:3$ als das neutrale gewählt hat, beruht auf nichts weiter als auf Analogieen, z. B. auf der nur in diesem Fall vorhandenen analogen Zusammensetzung von Alaun und Feldspath.

Diese Betrachtungen reichen hin, zu zeigen, dafs der Begriff neutraler Salze nicht für alle Fälle durch bestimmte Regeln festgestellt werden kann, dafs er oft von einer willkürlichen Annahme abhängt, ja dafs er überhaupt ganz entbehrlich ist, und es besser sein würde, die verschiedenen Sättigungsgrade nur nach den Sauerstoffmengen der Säure oder der Basis zu benennen, im Namen also nur das Faktische anzudeuten. Will man ihn aber gelten lassen, um den Unterschied zwischen sauren und basischen Salzen auszudrücken, so möchte es besser sein, die neutrale Reihe als einfach zu bezeichnen, z. B. einfach kieselsaures Kali u. s. w.

Saure Salze.

Ein Salz, welches mehr Säure enthält als das neutrale, ist ein saures Salz. Den Gesetzen der bestimmten Proportionen gemäfs, vermehrt sich die Menge der Säure nach einfachen Multiplen, sie ist die anderthalbfache, doppelte, dreifache, vierfache u. s. w. von der im neutralen Salze enthaltenen. Danach benennt man auch die sauren Salze. Ist z. B. neutrales kohlensaures Kali dasjenige, worin die Kohlensäure doppelt so viel Sauerstoff enthält als das Kali, so wird ein

kohlensaures Kali, worin die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält als die Basis, anderthalbfach kohlensaures Kali (Sesquicarbonat), und ein solches, worin sie viermal soviel enthält, zweifach kohlensaures Kali (Bicarbonat) sein.

Im neutralen oxalsauren Kali verhält sich der Sauerstoff

des Kali zu dem der Oxalsäure	= 1 : 3;
im zweifach oxalsauren Kali	= 1 : 6;
im vierfach oxalsauren Kali	= 1 : 12;

	Sauerstoff der Basis : der Säure	
In neutralen borsauren Salzen	= 1 : 3	
in $\frac{4}{3}$fach - -	= 1 : 4	= $\frac{3}{4}$: 3
in $1\frac{1}{2}$fach - -	= 1 : $4\frac{1}{2}$	= $\frac{2}{3}$: 3
in 2fach - -	= 1 : 6	= $\frac{1}{2}$: 3
in 3fach - -	= 1 : 9	= $\frac{1}{3}$: 3
in 4fach - -	= 1 : 12	= $\frac{1}{4}$: 3
in 6fach - -	= 1 : 18	= $\frac{1}{6}$: 3.

Da bei gleichbleibender Menge der Basis sich die Säure um so viel vermehrt, als bei gleichbleibender Menge der Säure sich die Basis vermindert, wie die zweite Verhältnifsreihe zeigt, so darf man nur den Bruchtheil der Basis umkehren, um sogleich die Bezeichnung des Sättigungsgrades abzulesen. Ist das Verhältnifs z. B. = $\frac{2}{3}$: 3, so ist das Salz ein $\frac{3}{2}$ = $1\frac{1}{2}$fach saures.

Basische Salze.

Ein Salz, welches mehr Basis enthält als das neutrale, ist ein basisches Salz. Auch hier vermehrt sich die Quantität der Basis nach einem einfachen Verhältnisse, sie ist das Doppelte, Dreifache, Vierfache, Sechsfache, und nur selten kommen dazwischenliegende Bruchtheile vor, wie das $1\frac{1}{3}$fache, $1\frac{1}{2}$ fache, $2\frac{1}{2}$fache. Die Nomenklatur der basischen Salze ist jedoch mehrfacher Art, und die Chemiker stimmen hierin nicht überein, was sehr zu bedauern ist, da dem Anfänger die verschiedenen Bezeichnungsweisen öfters Veranlassung zu Irrthümern geben.

1) Berzelius bezeichnet in dem Namen durch eine Zahl nur die Menge der Basis, welche zu dem neutralen Salze

zum neutralen noch halb so viel Basis hinzugetreten ist, heifst ein halbbasisches Salz. Ein solches, welches doppelt so viel Basis als das neutrale enthält, worin also noch ebensoviel Basis hinzugekommen ist, heifst einfach basisch; ein Salz mit der dreifachen Menge Basis, worin also noch 2mal soviel Basis hinzukam, als schon im neutralen enthalten war, heifst zweifach basisch u. s. w. So ist im

	Sauerstoff der Basis	der Säure
neutralen schwefelsauren Eisenoxyd	1	: 3
halb basischen - -	$1\frac{1}{2}$	: 3 = 1 : 2
einfach basischen - -	2	: 3
zweifach basischen - -	3	: 3 = 1 : 1
fünffach basischen - -	6	: 3 = 2 : 1

2) In Uebereinstimmung mit der Nomenklatur der sauren Salze bezeichnen einige Chemiker die ganze Quantität der Basis, welche in basischen Salzen enthalten ist, indem sie die neutralen als einfach betrachten. Enthält ein Salz die $1\frac{1}{2}$fache Menge Basis, von der des neutralen, so ist es $1\frac{1}{2}$fach basisch, enthält es die doppelte, so ist es zweifach basisch u. s. w.

Vergleichen wir diese Bezeichnungsweise mit der ersten, so ist klar, dafs ein

halbbasisches Salz hier	= $1\frac{1}{2}$fach basisch	
einfach - - -	= 2 - -	
zweifach - - -	= 3 - -	
fünffach - - -	= 6 - -	ist, u. s. w.

Berzelius verwirft diese Nomenklatur, weil alsdann gleiche Sättigungsstufen von Amphid- und Haloidsalzen eine ungleiche Bezeichnung erhalten würden, wie wir dies bei Betrachtung der basischen Haloidsalze sehen werden.

3) Eine dritte, sehr gebräuchliche Nomenklatur für basische Salze setzt die im neutralen Salze enthaltene Menge Säure = 1, und drückt durch einen echten Bruch die Quantität Säure in den basischen Salzen aus, welche sie bei glei-

cher Menge Basis wie das neutrale Salz enthalten. Enthält z. B. ein Salz doppelt so viel Basis als das neutrale, so ist klar, dafs es nur halb so viel Säure als letzteres enthält; enthält es dreimal soviel Basis, so enthält es nur $\frac{1}{3}$ der Säure. Bei dieser Art der Bezeichnung läfst man das Wort basisch ganz fort, und sagt: halbsaures, drittel-, zweidrittel-, viertelsaures Salz.

	Sauerstoff der Basis : der Säure		
Ist z. B. im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd	$1 : 3$		$= \frac{1}{3} : 1$
so ist im zweidrittel - -	$1\frac{1}{2} : 3$	$= 1 : 2$	$= \frac{1}{3} : \frac{2}{3}$
halb - -	$2 : 3$	$= 1 : 1\frac{1}{2}$	$= \frac{1}{3} : \frac{1}{2}$
drittel - -	$3 : 3$	$= 1 : 1$	$= \frac{1}{3} : \frac{1}{3}$
sechstel - -	$6 : 3$	$= 2 : 1$	$= \frac{1}{3} : \frac{1}{6}$

Wir wollen an den kieselsauren Salzen eine vergleichende Uebersicht dieser dreifachen Nomenklatur geben.

Sauerstoff der Basis der Kieselsäure	
$1 : 3 =$	neutrales oder einfach kieselsaures Salz.
$1\frac{1}{2} : 3 =$	halb basisch = anderthalbfach basisch = zweidrittel kieselsaures Salz.
$2 : 3 =$	einfach basisch = zweifach basisch = halb kieselsaures Salz.
$3 : 3 =$	zweifach basisch = dreifach basisch = drittel kieselsaures Salz.
$4 : 3 =$	dreifach basisch = vierfach basisch = viertel kieselsaures Salz.
$6 : 3 =$	fünffach basisch = sechsfach basisch = sechstel kieselsaures Salz.

Anmerk. Bei den kieselsauren Salzen ist auch noch eine ältere Bezeichnung üblich; ein Silikat schlechthin ist ein drittelkieselsaures Salz (Sauerstoffverhältnifs $= 3 : 3$ oder $1 : 1$); ein Bisilikat ist ein zweidrittel kieselsaures Salz ($= 1 : 2$); ein Trisilikat ist ein neutrales kieselsaures Salz ($= 1 : 3$).

Schwefelsalze.

Die Schwefelsalze oder die Verbindungen einer elektropositiven Schwefelverbindung als Basis mit einer elektronegativen als Säure sind erst in neuerer Zeit von Berzelius entdeckt worden. Ihre Zahl ist bei weitem geringer als die der Sauerstoffsalze, wiewohl sie noch nicht hinreichend untersucht sind. Ihre äufseren Charaktere stellen sie den letzteren ganz gleich, und wenn sie in Wasser löslich sind, so krystallisiren sie oft, theils mit, theils ohne Krystallwasser.

So wie in jedem Sauerstoffsalze der Sauerstoffgehalt der Basis zu dem der Säure in einem einfachen Verhältnifs steht, so der Schwefel in den Schwefelsalzen. Z. B. besteht die Verbindung von Schwefelsilber (Basis) mit Schwefelantimon (Säure), welche als Mineral unter dem Namen Rothgültigerz bekannt ist, in 100 Th. aus:

Schwefelsilber	67,76	worin	8,78	Schwefel
Schwefelantimon	32,24	-	8,78	-

und das Kupfersalz derselben Säure, welches ein Bestandtheil des Bournonits ist, aus

Schwefelkupfer	57,33	worin	11,62	Schwefel
Schwefelantimon	42,67	-	11,62	-

In beiden Salzen sind die Schwefelmengen in der Säure und Basis gleich grofs.

Was von den Sauerstoffsalzen in Bezug auf Sättigungsgrade gesagt ist, dies gilt gleichfalls für die Schwefelsalze. Hat man eine bestimmte Reihe von Sauerstoffsalzen als die neutrale festgestellt, so ist diejenige Reihe von Schwefelsalzen die neutrale, worin der Sauerstoff jener durch ein Aequivalent Schwefel ersetzt ist, diejenige folglich, welche in ihrer Zusammensetzung der neutralen Reihe der Sauerstoffsalze entspricht oder proportional ist.

So hält man diejenigen arseniksauren Salze für neutrale, in denen sich die Sauerstoffmengen von Basis und Säure $= 2:5$ verhalten, und deswegen sind auch diejenigen Salze des Arseniksulfids die neutralen, worin der Schwefelgehalt der Basis (Sulfobasis) zu dem Schwefelgehalt des Arseniksulfids gleichfalls sich $= 2:5$ verhält.

Die Nomenklatur der Schwefelsalze ist nicht so einfach wie die der Sauerstoffsalze. Die bloſse Aneinanderfügung der beiden Namen von Säure und Basis ist zu unbestimmt, weil sie weder die Schwefelungsstufe beider, noch den Sättigungsgrad des Salzes bezeichnet. Schwefelarsenik-Schwefeleisen z. B. läſst es unentschieden, welche Schwefelungsstufe des Arseniks und Eisens darin enthalten, und ob die Verbindung basisch, neutral oder sauer ist. Später sagte man: arsenikgeschwefeltes Schwefeleisen und arsenigtgeschwefeltes Schwefeleisen, um anzudeuten, daſs die Säure des ersten Arseniksulfid, die des zweiten arseniges Sulfid sei. Besser ist die neuerlich gewählte Nomenklatur, wonach der Name des elektropositiven Radikals vorangestellt, und der der Säure als Substantiv ihm hinzugefügt wird, dessen Endigung gleich wie bei der lateinischen Nomenklatur der Sauerstoffsalze die Schwefelungsstufe des Sulfids ausdrückt. So heiſst Sulfarseniat jedes Salz, worin Arseniksulfid die Säure ist, wie Arseniat jedes arseniksaure Salz bezeichnet; ein Sulfarsenit enthält das arsenige Sulfid, gleichwie jedes Arsenit arsenige Säure enthält. Eisensulfarseniat und Eisensulfarsenit, Natriumsulfantimoniat und Natriumsulfantimonit sind leicht zu verstehende Benennungen. Sulfhydrate heiſsen die Schwefelsalze, welche Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff), Sulfocarbonate die, welche Kohlenstoffsulfid (Schwefelkohlenstoff) als Säure enthalten.

Wenn das Radikal der Basis mehrere basische Schwefelungsstufen bildet, so muſs dies gleichfalls bezeichnet werden. Eine Verbindung von Eisensesquisulfuret mit Arseniksulfid kann man Eisensesquisulfarseniat oder Sulfarseniat von Eisensesquisulfuret nennen, wiewohl dieser Name etwas lang ist.

Die Nomenklatur basischer und saurer Schwefelsalze kann der der entsprechenden Sauerstoffsalze analog gebildet werden.

Die Selen- und Tellursalze sind noch zu wenig bekannt, als daſs es nöthig wäre, über ihre, der der Schwefelsalze ähnliche Nomenklatur Etwas anzuführen.

Haloidsalze.

Die Amphidsalze, obwohl sehr zahlreich, schlieſsen doch nicht alle Salze ein; es giebt noch eine gleichfalls sehr wich-

tige, wenngleich minder zahlreiche Klasse von Salzen, zu welcher der Prototypus aller Salze, das Kochsalz, gehört, die Haloidsalze nämlich, deren äufsere Eigenschaften ganz mit denen der Amphidsalze übereinstimmen, deren Zusammensetzung jedoch eine ganz andere ist. Sie sind nicht, wie jene, Verbindungen zweiter, sondern erster Ordnung.

Haloidsalze sind Verbindungen gewisser einfacher oder zusammengesetzter elektronegativer Radikale, welche wir Salzbilder nennen, mit einfachen oder zusammengesetzten elektropositiven Radikalen. Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan, Schwefelcyan, Mellon sind solche Salzbilder.

Ein Haloidsalz bildet sich 1) durch direkte Vereinigung seiner Bestandtheile; durch Erhitzen von Natrium oder Silber in Chlor entsteht Chlornatrium oder Chlorsilber. 2) Durch Einwirkung von Salzbildern auf Metalloxyde, wobei jener wegen gröfserer Verwandtschaft zu dem Metall den Sauerstoff frei macht. Baryt, in Chlorgas erhitzt, liefert Chlorbaryum unter Freiwerden von Sauerstoffgas. 3) Bei dem Zusammentreffen einer Wasserstoffsäure (Verbindung eines Salzbilders mit Wasserstoff) mit einem basischen Oxyde. Chlorwasserstoffsäure und Natron bilden Chlornatrium und Wasser. Diese Bildungsweise ist die gewöhnlichste und zugleich in theoretischer Hinsicht die interessanteste.

In früheren Zeiten glaubte man, dafs sich die Wasserstoffsäuren direkt mit den Oxyden verbinden; man betrachtete demgemäfs das Kochsalz als salzsaures Natron; man hatte jodwasserstoffsaure, flufssaure, blausaure Salze. Diese Ansicht wurde später als unrichtig erkannt, weil in vielen jener Salze weder Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten ist (Chlornatrium, Chlorsilber, Fluorcalcium, Cyanquecksilber u. s. w.), und weil man ferner sich überzeugte, dafs wenn wasserfreie Oxyde in dem trocknen Gase einer Wasserstoffsäure erhitzt werden, sich Wasser abscheidet.

Aetzbaryt, in Chlorwasserstoffgas erhitzt, giebt Chlorbaryum und Wasser; Quecksilberoxyd in Cyanwasserstoffgas giebt Cyanquecksilber und Wasser.

Diese Erfahrungen haben zu dem Gesetze geführt: eine

Wasserstoffsäure kann sich mit einem basischen Oxyde nicht verbinden, sondern es erfolgt eine gegenseitige Zersetzung; es bilden sich ein Haloidsalz und Wasser.

Einige Chemiker sind indessen der Ansicht, dafs wasserhaltige Haloidsalze wirklich als wasserstoffsaure Oxyde zu betrachten seien, und dafs überhaupt jedes Haloidsalz, mit Wasser in Berührung, dasselbe zersetze und in ein wasserstoffsaures Oxyd übergehe. Chlornatrium löst sich nach dieser Ansicht in Wasser als salzsaures Natron auf.

Es ist im Ganzen ziemlich gleichgültig, welcher Ansicht man folgen will; die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der einen wie der anderen läfst sich nicht direkt erweisen, allein es giebt Umstände, welche es in hohem Grade wahrscheinlich machen, dafs die zuletzt angeführte nicht die richtige sein kann. Nach dieser Ansicht soll nämlich beim Auflösen eines wasserfreien Haloidsalzes in Wasser eine Zersetzung desselben entstehen, und beim Wiederanschiefsen des Salzes Wasser gebildet werden. Indessen lösen sich die Haloidsalze ebenso in Wasser, wie die Amphidsalze; wir bemerken dabei nichts, was auf eine Wasserzersetzung schliefsen läfst, die sonst doch immer von einer merklichen äufseren Erscheinung, von Wärmeentwickelung begleitet ist, z. B. wenn Chlorschwefel oder Chlorphosphor mit Wasser in Berührung kommen, wobei eine heftige Erhitzung eintritt, und Chlorwasserstoffsäure zugleich mit einer Oxydationsstufe des Schwefels oder Phosphors sich bilden. Beim Anschiefsen eines Haloidsalzes in wasserfreiem Zustande z. B. des Chlornatriums, müfste die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Natrium, und die des Wasserstoffs zum Chlor durch die blofse Verdunstung aufgehoben werden.

Zur Stütze der Ansicht, dafs wasserhaltige Haloidsalze wasserstoffsaure Oxyde seien, hat man diejenigen angeführt, deren Krystallwassergehalt gerade so grofs ist, dafs der Sauerstoff mit dem Metall Metalloxyd, und der Wasserstoff mit dem Salzbilder die Wasserstoffsäure bilden würde. Von dieser Art ist z. B. das krystallisirte Kaliumeisencyanür, freilich ein doppeltes Haloidsalz, welches in 100 Th. folgende Zusammensetzung hat:

Kalium	37,11			
Eisen	12,85			
Cyan	37,22			
Wasser	12,82	=	Sauerstoff	11,40
			Wasserstoff	1,42
	100.			

37,11 Th. Kalium erfordern zu ihrer Verwandlung in Kali 7,59 Th. Sauerstoff, und 12,85 Th. Eisen erfordern, um Eisenoxydul zu bilden 3,81 Th. Sauerstoff, beide also 11,4 Sauerstoff, also genau so viel, als in dem Wasser des Salzes enthalten ist, während 37,22 Th. Cyan mit 1,42 Th. Wasserstoff Cyanwasserstoffsäure bilden. Dies bewog zu der Annahme, dafs das Salz blausaures Eisenoxydul-Kali sei. Nun verliert aber dieses Salz an trockner warmer Luft Wasser, indem es dabei verwittert, und im luftleeren Raum über Schwefelsäure verliert es wirklich 12,82 p.C. Wasser, so dafs ein Salz zurückbleibt, welches weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthält. Ist hierbei eine Reduktion des Kalis und Eisenoxyduls, kurz eine Wasserbildung erfolgt, oder soll man nicht vielmehr glauben, das entweichende Wasser sei als solches, fertig gebildet, im Salze enthalten gewesen, und dies sei Kaliumeisencyanür + Wasser, wie das analoge Verhalten so vieler Sauerstoffsalze zeigt, welche unter gleichen Umständen verwittern, und ihr Krystallwasser verlieren?

Als seltene Ausnahmen stehen einige Fälle da, in denen Haloidsalze sich wirklich in Wasser als wasserstoffsaure Oxyde auflösen, alsdann aber auch unter einer merklichen Einwirkung, einer starken Wärmeentwickelung. Löst man Chloraluminium, oder Chlormagnesium, auf trocknem Wege dargestellt, in Wasser auf, so geschieht dies unter Erhitzung, und wenn man die erhaltene Auflösung verdampft, so erhält man die Salze als solche nicht wieder, sondern sie werden zersetzt in entweichende Chlorwasserstoffsäure und zurückbleibende Basis, wiewohl jene Salze im wasserfreien Zustande unzersetzt flüchtig sind. Dafs eine Auflösung von Cyankalium in Wasser nach Blausäure riecht, kann nicht als hieher gehörig betrachtet werden, weil die Kohlensäure der Luft wahrscheinlich an der Zersetzung Antheil hat.

Es ist gewifs ein sehr bemerkenswerther Umstand, dafs Körper von so verschiedenartiger Constitution, wie die Amphid- und Haloidsalze, eine so grofse Uebereinstimmung in ihren äufseren Eigenschaften besitzen. Wie ähnlich sind nicht chlorsaures Kali und Chlorkalium? und doch enthält jenes eine Säure und eine Basis, die beide oxydirte Körper sind, dieses ist die Verbindung eines Salzbilders mit einem Metall. Dieser Widerspruch, der gleichsam zwischen der äufseren Erscheinung und der inneren Natur beider Salzklassen stattfindet, hat Anlafs zu mehrfachen Betrachtungen gegeben, welche wir kurz erwähnen wollen.

Mehrere Chemiker haben die Haloidsalze nicht als Salze betrachtet, sondern den Begriff eines Salzes als einer Verbindung einer Säure mit einer Basis festgestellt. Dann wäre das Kochsalz kein Salz, eine nicht zu billigende Consequenz der Ansichten.

Boullay und Bonsdorf haben andererseits die Behauptung aufgestellt, ein Haloidsalz sei kein Salz; es sei entweder eine Säure oder eine Basis, und erst, wenn sich zwei Haloidsalze mit einander verbinden, entstehe ein Salz, so dafs auch hiernach jedes Salz aus zwei Verbindungen erster Ordnung, einer Säure und einer Basis, besteht. Jene beiden Chemiker hatten nämlich gefunden, dafs sich 2 Chlormetalle, 2 Jodmetalle, 2 Brommetalle unter einander verbinden; sie hatten Verbindungen entdeckt, welche wir als doppelte Haloidsalze betrachten werden. So verbinden sich die Chloride von Quecksilber, Gold, Silber, Platin, Zinn mit den alkalischen und erdigen, selbst mit anderen metallischen Chloriden, zu krystallisirenden Salzen, welche sie als einfache Salze ansahen, in denen das eine (das alkalische oder erdige Chlorid) die Basis, das andere die Säure darstellt. In der Verbindung des Quecksilberchlorids mit Chlorkalium wäre demnach das erstere die Säure, das letztere die Basis. Diese Ansicht mufs natürlich für alle Verbindungen je zweier Haloidsalze gelten; nach ihr ist das Kaliumeisencyanür ebenso ein einfaches Salz, in welchem das Eisencyanür die Säure, das Cyankalium die Basis ist.

Wie man sieht, fällt nach der eben vorgetragenen Ansicht

sofern also wenigstens drei Bestandtheile haben.

Trotz der dadurch herbeigeführten Gleichförmigkeit in der Constitution aller Salze ist diese Ansicht doch von Berzelius mit grofsem Nachdruck bestritten worden, so dafs sie keine allgemeine Annahme gefunden hat. Sie stellt die Säure- und Basenbilder in eine Kategorie mit den Salzbildern; sie erklärt Schwefel-, Chlor- und Sauerstoffverbindungen für analoge Körper. Das Chlornatrium setzt sie in einen Rang mit dem Natron, denn beide sind nach jener Theorie Basen. Indessen wird wohl schwerlich Jemand diese beiden Verbindungen für analog erklären; ihre Eigenschaften weichen viel zu sehr von einander ab, und erst wenn sich das Natron mit einer Säure verbindet, so entsteht ein Körper, von dem ein natürliches Gefühl uns sagt, er sei so gut ein Salz wie das Chlornatrium.

Allein noch andere Thatsachen erweisen das Unstatthafte der Theorie von Boullay und Bonsdorf. Wenn nämlich nach ihr zwei Chlorverbindungen durch ihre Vereinigung ein Salz hervorbringen, so müfste dies um so entschiedener der Fall sein, je differenter beide Chloride in elektrochemischer Beziehung sind. Die elektropositivsten Chloride, die von Kalium, Natrium u. s. w. müfsten sich am leichtesten mit den elektronegativsten Chloriden, z. B. mit den Chlorverbindungen des Schwefels, Phosphors, Bors, Kiesels und Kohlenstoffs, vereinigen, gleichwie die Sauerstoffverbindungen dieser Nichtmetalle zu den am meisten elektronegativen, zu den stärksten Säuren gehören. Solche Verbindungen haben sich indessen nicht hervorbringen lassen, während zwei Chlormetalle von viel geringerem elektrochemischem Gegensatze sich ebenso mit einander verbinden, wie zwei Sauerstoffsalze, nämlich zu einem Doppelsalze, das in der Regel ziemlich leicht in seine beiden nächsten Bestandtheile zerfällt, gerade wie dies bei anderen Doppelsalzen häufig der Fall ist.

Nomenklatur der Haloidsalze.

Verbindet sich der Salzbilder nur in einem einzigen Verhältnifs mit dem Radikal, so setzt man beide Namen unmittelbar aneinander. So sagt man: Chlorkalium, Jodbaryum, Cyanzink. Bildet ein Radikal mehrere basische (elektropositive) Oxyde, so hat es meistentheils für jedes eine entsprechende (proportionale) Haloidverbindung, und alsdann nennt man die dem Oxydul entsprechende: Chlorür, Jodür, Bromür, Cyanür, die dem Oxyd hingegen entsprechende: Chlorid, Jodid, Bromid, Cyanid u. s. w. Auch sagt man häufig Kaliumchlorid, Zinkcyanid, weil diese Verbindungen dem Kaliumoxyd, Zinkoxyd entsprechen. Sesquioxydule geben Sesquichlorüre, Sesquioxyde geben Sesquichloride, Bromide u. s. w.

Anmerk. Verbindungen von Salzbildern mit Radikalen, die den höheren Oxydationsstufen derselben entsprechen, unterscheiden sich in ihren Eigenschaften sehr wesentlich von den Haloidsalzen; in der Regel sind es sehr flüchtige Flüssigkeiten. Man bezeichnet sie als Superchlorüre und Superchloride (Bromide u. s. w.). Dahin gehören: Antimonsuperchlorür und chlorid; die entsprechenden Arsenik-, Selen-, Tellurverbindungen, sowie auch die Chlor- und Bromverbindungen von Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Bor und Kiesel.

Saure und basische Haloidsalze.

Da ein Haloidsalz weder eine Säure noch eine Basis enthält, so kann auch nicht von Sättigungsgraden in dem gewöhnlichen Sinne die Rede sein. Wenn ein Haloidsalz sich mit einer gröfseren Menge des Salzbilders oder des Radikals vereinigt, so entsteht daraus ein neues Salz. Quecksilberchlorür, in Chlorgas erhitzt, nimmt noch eben so viel Chlor auf, als es schon enthält, wird aber dadurch zu einem ganz andern Salze, zu Quecksilberchlorid. Wird dies wiederum mit Quecksilber erhitzt, so verbindet es sich mit demselben, und es sublimirt sich Quecksilberchlorür.

Es giebt indessen saure und basische Haloidsalze, wiewohl in einem ganz anderen Sinne wie bei Amphidsalzen. Ein saures Haloidsalz ist eine Verbindung des (neu-

tralen) Haloidsalzes mit der Wasserstoffsäure des Salzbilders. Dabei steht die Menge des Salzbilders, welche in Verbindung mit Wasserstoff hinzukommt, zu der im Salze schon enthaltenen in einem einfachen Verhältnifs.

Saures Quecksilberchlorid ist also Quecksilberchlorid + Chlorwasserstoffsäure; saures Fluorkalium ist eine Verbindung von Fluorkalium mit Fluorwasserstoffsäure; saures Eisencyanür ist Eisencyanür + Cyanwasserstoffsäure.

Anmerk. Eine seltene Klasse von Verbindungen besteht aus einem Haloidsalz und einer Sauerstoffsäure; z. B. das chromsaure Chlorkalium, das arsenigsaure Jodkalium.

Ein basisches Haloidsalz ist eine Verbindung des (neutralen) Haloidsalzes mit dem Oxyde des darin enthaltenen Radikals (Metalls). Dabei steht die hinzutretende Quantität des Radikals zu der schon vorhandenen in einem einfachen Verhältnifs. Basisches Eisenchlorid ist Eisenchlorid + Eisenoxyd; basisches Jodblei ist Jodblei + Bleioxyd. Solche Salze sind den basischen Sauerstoffsalzen im höchsten Grade ähnlich.

In ihrer Nomenklatur bezeichnet man die hinzutretende Quantität Basis. So ist einfach basisches Eisenchlorid eine Verbindung von Eisenchlorid und Oxyd, in denen die Menge des Eisens gleich grofs ist. Siebenfach basisches Chlorblei (Kasseler Gelb) ist eine Verbindung, in welcher das Bleioxyd 7mal so viel Blei als das Chlorblei enthält. Diese Nomenklatur ist also ganz analog der von Berzelius für die basischen Amphidsalze eingeführten. (Vergl. S. 83.)

Doppelsalze.

Zwei Amphid- oder Haloidsalze verbinden sich mit einander zu einem Doppelsalze, welches, wie jede chemische Verbindung, den elektrochemischen Gegensatz in sich trägt, so dafs das eine Salz als der elektropositive, das andere als der elektronegative Bestandtheil betrachtet werden kann.

I. Amphiddoppelsalze. Diese sind mehrfacher Art: 1) solche, in denen der Säure- und Basenbilder derselbe ist. Hieher gehören also alle Verbindungen zweier Sauerstoffsalze unter sich, oder zweier Schwefelsalze unter sich. Sie zerfal-

len wiederum in 2 Abtheilungen: a) die Säure ist in beiden Salzen dieselbe; b) die Basis ist in beiden dieselbe.

Zu a. gehört die Mehrzahl, z. B. Seignettesalz, Brechweinstein, Alaun, Feldspath, Phosphorsalz, Bitterkalk u. s. w. Von Schwefelsalzen: Ammonium-Magnesiumsulfarseniat.

Zu b. gehören z. B. die Verbindungen von essigsaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd (Schweinfurter Grün), die von phosphorsaurem und salpetersaurem Baryt oder Bleioxyd u. s. w.

2) Solche, in denen der Säure- und Basenbilder verschieden ist, also Verbindungen von Sauerstoffsalzen mit Schwefelsalzen. Bei diesen kann man zwei Fälle unterscheiden: a) die beiden Radikale sind in beiden Salzen dieselben; b) das Radikal der Basis ist bei beiden allein das nämliche.

Zu a. gehören die Verbindungen von Kaliumsulfantimoniat mit antimonsaurem Kali, von Kaliumsulfowolframiat mit wolframsaurem Kali.

Zu b. gehört die Verbindung von Kaliumsulfowolframiat mit salpetersaurem Kali u. s. w.

Ziemlich isolirt stehen einige Verbindungen von Sauerstoffsalzen mit Schwefel- oder Phosphormetallen, wie die der Quecksilberoxydsalze mit Schwefel- und mit Phosphorquecksilber. (Schwefel- oder phosphorbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd u. s. w.)

II. Haloiddoppelsalze. Wir haben schon oben bei Gelegenheit der Ansichten von Boullay und Bonsdorf dieser Klasse von Verbindungen erwähnt (S. 91.). Sie zerfallen in drei Unterabtheilungen: a) solche, in denen der Salzbilder der beiden einfachen Haloidsalze derselbe ist; b) solche, in denen das Radikal dasselbe ist, und c) solche, deren einfache Salze verschiedene Salzbilder und verschiedene Radikale haben.

Zu a. gehört die Mehrzahl, z. B. die Doppelchlorüre, Jodüre, Bromüre, Fluorüre, Cyanüre. Das eine Salz ist, wie schon früher bemerkt, elektropositiv gegen das andere elektronegative. In der Nomenklatur dieser Verbindungen setzt man das elektropositive voran, und hängt dem elektronegativen die Endigung des Salzbilders an, welche ihm zukommt; z. B. Kaliumplatinchlorür und Kaliumplatinchlorid; Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid.

Zu b. gehören z. B. die Verbindungen von Chlorbaryum und Fluorbaryum, und die entsprechende des Bleis. Diese Art von Doppelsalzen ist sehr selten und leicht zersetzbar.

Zu c. gehören gleichfalls nur wenige Verbindungen, z. B. die des Quecksilbercyanids mit Chlor-, Jod- und Bromkalium, so wie mit Schwefelcyankalium.

III. Verbindungen zweier Haloiddoppelsalze, in denen das eine einfache Salz bei beiden dasselbe ist, kennt man bis jetzt nur bei den Cyanüren. Das Kaliumbaryumeisencyanür besteht aus Kaliumeisencyanür und Baryumeisencyanür, welche Eisencyanür als gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten. So verbindet sich das Kaliumeisencyanür in drei verschiedenen Verhältnissen mit Eisencyanidcyanür.

IV. Doppelsalze von Amphid- und Haloidsalzen, besonders mit Sauerstoffsalzen. Man kennt davon zwei Klassen: a) solche, in denen das Radikal des Haloidsalzes und das der Basis im Sauerstoffsalze eins und dasselbe ist, und b) solche, in denen kein Bestandtheil der beiden einfachen Salze derselbe ist.

Zu a. gehören z. B. die Verbindungen von oxalsaurem, sowie von essigsaurem Kalk mit Chlorcalcium, von phosphorsaurem Kalk mit Chlorcalcium (Apatit), von phosphorsaurem oder arseniksaurem Bleioxyd mit Chlorblei (Pyromorphit), von kohlensaurem Bleioxyd mit Chlorblei (Bleihornerz), von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilbercyanid sowohl wie mit dem Jodid, von salpetersaurem Silberoxyd mit Cyansilber, von jodsaurem Natron mit Chlornatrium, von kieselsaurer Thonerde mit Fluoraluminium (Topas und Pyknit), von kieselsaurer Magnesia mit Fluormagnesium (Chondrodit) u. s. w.

Zu b. gehören einige Verbindungen, z. B. die von Quecksilbercyanid mit chromsaurem, sowie mit ameisensaurem Kali.

Auch Haloiddoppelsalze vereinigen sich zuweilen mit Sauerstoffsalzen; so Molybdänfluorkalium mit molybdänsaurem Kali; Berzelius nennt die Verbindung Oxy-Molybdänfluorkalium. Auch das Wolfram bildet eine solche.

Einige Haloidsalze verbinden sich mit den Schwefel- oder Phosphorverbindungen des nämlichen Metalls; z. B. Quecksil-

berchlorid mit Schwefel- oder Phosphorquecksilber (schwefel- oder phosphorbasisches Quecksilberchlorid).

Die neueren Ansichten über mehrere Punkte der Lehre von den Säuren, Basen und Salzen können wir erst nach Erläuterung der atomistischen Theorie bei den Betrachtungen über die Constitution chemischer Verbindungen anführen.

Dritter Abschnitt.

Der chemische Prozefs und die elektrochemische Theorie.

Unter dem Ausdruck: chemischer Prozefs verstehen wir das Vorsichgehen von Verbindungen und Zersetzungen, welche in Folge von Verwandtschaftsäufserungen eintreten.

Der chemische Prozefs wird häufig von einer Entwicklung von Licht, Wärme und Elektricität begleitet, und wir wollen jetzt untersuchen, in welcher Beziehung diese drei Erscheinungen zu der Natur des chemischen Prozesses stehen.

Schon längst wufste man, dafs die Aeufserungen chemischer Thätigkeit häufig von einer Licht- und Wärmeentwicklung begleitet werden, und man hat das Phänomen der Verbrennung gekannt, ehe man den Grund desselben in einer chemischen Wirkung der Körper ahnte. Als man aber die Erscheinung des Verbrennens näher untersuchte, fand man, dafs sie ein Begleiter von Verbindung und Zersetzung ist, und bald sah man sich veranlafst, eine Theorie des Verbrennungsprozesses aufzustellen.

Diese Theorie war die Grundlage des ersten chemischen Lehrgebäudes. Nachdem man nämlich gefunden hatte, dafs nicht alle Körper brennbar sind, so nahm man an, dafs jeder brennbare Körper einen eigenthümlichen Bestandtheil enthalte, der ihm die Fähigkeit, zu verbrennen, ertheile. Georg Ernst Stahl, einer der ausgezeichnetsten Chemiker seiner Zeit, stellte im Anfange des vo-

rigen Jahrhunderts diesen Satz auf; er nannte jenen hypothetischen in allen brennbaren Körpern enthaltenen Stoff Phlogiston, und daher heifst seine Theorie die phlogistische.

Wenn ein Körper verbrennt, so stellte man sich vor, dafs dabei das Phlogiston entweiche und die unverbrennliche Grundlage zurücklasse. Wenn ein Metall, z. B. Zink, verbrennt, so betrachtete man das Zinkoxyd nicht als entstanden, sondern als den abgeschiedenen Bestandtheil, denn jedes Metall mufste aus Metalloxyd (Metallkalk) und Phlogiston bestehen. Die Kohle war eine Verbindung von Kohlensäure und Phlogiston, und wenn ein Metalloxyd durch Kohle, nach unseren Begriffen, reducirt wird, so erblickte man darin eine Verbindung des Phlogistons der Kohle mit dem Metalloxyd.

Die phlogistische Theorie Stahl's genügte der Wissenschaft länger als ein halbes Jahrhundert, und nimmt in der Geschichte derselben als die erste chemische Theorie eine wichtige Stelle ein. Erst nach langer Zeit erkannte man ihre Grundlagen als durchaus unrichtig, als den Erscheinungen direkt widersprechend; aber so grofs war die Ueberzeugung, welche sie in den Chemikern jener Zeit hervorgerufen hatte, dafs selbst die augenscheinlichsten klarsten Beweise ihrer Mängel nur langsam und erst nach vielem Widerspruch angenommen wurden.

Obgleich schon J. Rey, ein französischer Arzt, in der ersten Hälfte des 17ten Jahrhunderts die Beobachtung gemacht hatte, dafs die Metalle beim Calciniren (Oxydiren) an Gewicht zunehmen, so war diese wichtige Thatsache doch ganz in Vergessenheit gerathen, und die Waage war ein von den Chemikern niemals angewandtes Instrument. Bayen, und vor Allen der unsterbliche Lavoisier, fanden die von Rey angegebene Thatsache von neuem auf; der Letztere bewies nicht allein, dafs die Metalle, wenn sie durch Erhitzen oxydirt (oder, wie man bis dahin sagte, calcinirt) werden, an Gewicht zunehmen, sondern dafs sie sich, gleich jedem in der Luft verbrennenden Körper, dabei mit demjenigen Bestandtheil der atmosphärischen Luft verbinden, welchen Priestley und Scheele gerade damals entdeckt hatten, mit dem Sauerstoff, und dafs die Gewichtszunahme, welche die verbrennenden Körper erleiden, genau so grofs ist, als das Gewicht des verschwundenen

Sauerstoffs. Durch eine Reihe bewundernswerther Versuche und daraus gezogener Schlüsse wurde Lavoisier der Reformator der Wissenschaft, welche durch ihn eine ganz andere Gestalt erhielt; und während die phlogistische Theorie aus ihr verschwand, erhob sich an deren Stelle die neue antiphlogistische, deren Grundlage der Satz wurde: Jede Verbrennung besteht in einer Verbindung der Körper mit Sauerstoff.

Lavoisier hatte indessen keine genügende Erklärung gegeben, woher Licht und Wärme stammen, welche die Verbrennung begleiten; er begnügte sich damit, die Wärme von dem Sauerstoffgase abzuleiten, welches eine Verbindung von Wärmestoff mit Sauerstoff darstellt. Man sieht aber leicht ein, dafs diese Erklärung nur für diejenigen Fälle gelten konnte, in denen das Sauerstoffgas bei der Verbrennung seinen Gaszustand verliert, dabei seine Wärme abgiebt, während das Produkt der Verbrennung ein fester oder flüssiger Körper ist. Sie kann nicht gelten, wenn dies Produkt gleichfalls gasförmig ist (Verbrennung der Kohle).

Später hat man mehrere Erklärungen für das Auftreten von Licht und Wärme bei der Verbrennung versucht. Die bedeutendste unter ihnen nahm man von der Wärmecapacität der Körper her. Wenn nämlich die Temperatur verschiedener Körper um eine gleiche Gröfse sich erhöhen soll, so bedürfen sie dazu nicht einer gleichen, sondern ganz verschiedener Wärmemengen. Bringt man z. B. 1 Pfund Quecksilber von 100° mit 1 Pfund Wasser von 14° zusammen, so ist die Temperatur des Ganzen = 17°. Die Temperatur des Quecksilbers ist also von 100° auf 17°, also um 83° gefallen, während die des Wassers von 14° auf 17°, also nur um 3° gestiegen ist. Dieselbe Wärmemenge, welche die Temperatur des Quecksilbers um 83° erhöht, erhöht die einer gleichen Menge Wasser nur um 3°, oder eine und dieselbe Menge Wärmestoff erwärmt Quecksilber um 28°, während sie eine gleiche Quantität Wasser nur um 1° erwärmt; mit anderen Worten: wenn gleiche Quantitäten beider Körper um 1° oder überhaupt um gleichviel erwärmt werden sollen, so bedarf das Wasser dazu 28mal so viel Wärme als das Quecksilber,

verbinden, und das Produkt eine geringere Wärmecapacität als die Bestandtheile hat, in diesem Falle Wärme frei werden muſs (in sofern das Produkt der Verbindung gleichsam nicht so viel Wärme in sich behalten kann). Man erklärte nun die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung, indem man annahm, daſs der verbrannte (oxydirte) Körper eine geringere Wärmecapacität besitze.

Die genauen Versuche von de la Roche und Bérard, so wie von Dulong und Petit haben jedoch bewiesen, daſs dies bei weitem nicht immer der Fall ist, sondern daſs selbst im Gegentheil häufig das Produkt der Verbrennung eine gröſsere Wärmecapacität besitzt als seine Bestandtheile, daſs also durch Wärmeentziehung von den umgebenden Körpern eine Temperaturerniedrigung eintreten müſste.

Die Grundlage der antiphlogistischen Theorie war also in sofern mangelhaft, als sie die Licht- und Wärmeentwicklung beim Verbrennen nicht genügend zu erklären vermochte.

Schon längst hatte man die Erfahrung gemacht, daſs sich Metalle mit Schwefel unter einer Feuererscheinung verbinden können, doch war dies Faktum später in Vergessenheit gerathen. Bringt man dünne Kupferbleche in Schwefeldampf, so entsteht eine glänzende Feuererscheinung, gerade so, als wenn das Metall in Sauerstoffgas verbrennt (oxydirt wird). Aber der Schwefel ist nicht der einzige Körper, welcher auſser dem Sauerstoff die Verbrennung anderer hervorruft. Phosphor, Antimon und andere Metalle brennen in Chlorgas noch leichter als in Sauerstoffgas, indem sie dazu nicht einmal vorher erhitzt zu werden brauchen; das Produkt ist eine Chlorverbindung. Die Beispiele dieser Art vermehrten sich mit zunehmender Erfahrung. Metalle können sich unter einander mit Licht- und Wärmeentwicklung verbinden, z. B. Natrium und Quecksilber. Gewisse Basen, in dem Gase von Säuren erhitzt oder mit den Säuren nur übergossen, verbinden sich mit dieser unter einer glänzenden Feuererscheinung (Magnesia mit

Schwefelsäure). Nicht immer erscheint bei der Verbindung zweier Körper Licht; nur bei einer sehr intensiven Wärmeentwicklung, wobei die Körper ins Glühen kommen. Eine mehr oder minder starke Entwicklung von Wärme ist aber heutzutage fast bei jeder Verbindung zweier Körper bekannt, die starke Verwandtschaft zu einander haben. Sie zeigt sich daher auch am stärksten bei der Verbindung einfacher Körper unter sich.

Die antiphlogistische Erklärung von dem Verbrennungsprozefs mufste also dahin berichtigt werden: 1) Die Verbrennung findet nicht blos bei der Verbindung der Körper mit Sauerstoff statt, sondern überhaupt bei jeder chemischen Verbindung, welche mit hinreichender Energie vor sich geht. 2) Licht und Wärme, welche sie begleiten, rühren weder von einer Veränderung der Dichtigkeit noch der Wärmecapacität der Körper her. Sie müssen einen anderen Grund haben.

Allein Licht und Wärme begleiten nicht blos die Entstehung chemischer Verbindungen, sondern auch ihre Zersezzung in manchen Fällen. So zerlegen sich Chlor- und Jodstickstoff, Knallsilber und Knallgold, Chloroxydgas, in ihre Bestandtheile unter einer starken Feuererscheinung. Ferner hat man beobachtet, dafs gewisse Verbindungen bei gelindem Erhitzen eine vorübergehende Feuererscheinung zeigen, ohne dafs sie einen Bestandtheil aufnehmen oder verlieren. Hieher gehören Chromoxyd, phosphorsaure Magnesia, Gadolinit u. s. w.

Volta's folgenreiche Entdeckung der nach ihm benannten elektrischen Säule führte darauf, die Elektricität mit den Erscheinungen des chemischen Prozesses zu vergleichen, besonders als man bemerkte, dafs sie kräftige chemische Wirkungen auszuüben vermag. Man überzeugte sich, dafs der elektrische Funken, gleichviel ob durch Reibung, oder durch Berührung von Metallen mit sauren Flüssigkeiten erzeugt, als wahres Feuer wirkt; dafs er Wasser zum Kochen erhitzt, Metalle schmilzt und verflüchtigt, Wasserstoffgas, Aether und andere leicht brennende Körper entzündet, Kohle glühend macht, kurz alle Erscheinungen der Verbrennung hervorruft. Wenn

es nun einmal in der Natur des menschlichen Geistes liegt, gleiche Wirkungen gleichen Ursachen zuzuschreiben, so mufste bald die Vermuthung entstehen, dafs zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen ein naher innerer Zusammenhang existiren müsse.

Humphry Davy fand durch zahlreiche Versuche, dafs nicht blos, wie dies Volta schon beobachtet hatte, zwei Metalle bei der Berührung den entgegengesetzten elektrischen Zustand annehmen, sondern dafs dies für alle Körper, welche Verwandtschaft zu einander haben, gilt, und dafs die elektrische Ladung um so stärker ist, je gröfser die Verwandtschaft. Aber er fand zugleich, dafs dieser entgegengesetzte elektrische Zustand in dem Augenblick verschwindet, in welchem sich beide Körper mit einander verbinden, und dafs, wenn dies unter einer Feuererscheinung geschieht, das Phänomen dasselbe ist, als wenn zwei entgegengesetzt elektrisirte Körper nach dem Ueberschlagen des elektrischen Funkens jede Spur freier Elektricität verlieren.

Seitdem hat man zahlreiche Versuche angestellt, um die Entwicklung von Elektricität bei chemischen Prozessen nachzuweisen. Schon Lavoisier und La Place fanden, dafs sich beim Auflösen von Eisenfeile in einigen Pfunden Schwefelsäure so viel Elektricität entwickelt, dafs ein damit geladener Condensator Funken giebt. Seit man in dem Multiplikator ein empfindliches Werkzeug, um kleine Mengen freier Elektricität wahrzunehmen, gefunden hatte, sind diese Beobachtungen sehr ausgedehnt worden, und haben Elektricitätsentwicklung selbst bei Aeufserung minder kräftiger Verwandtschaften nachgewiesen. Becquerel, welcher sich ganz besonders mit derartigen Versuchen beschäftigte, hat gefunden, dafs Elektricität frei wird bei jeder Auflösung eines Metalls in einer Säure, beim Zusammenbringen einer Säure und einer Basis, selbst bei Fällungen von Salzen, und noch neuerlich beschrieb Böttger mehrere Versuche, nach denen bei der Zerlegung von citronensaurem und oxalsaurem Silberoxyd und von salpetersaurem Kupferoxyd in der Hitze negative Elektricität frei wird.

Wenn also zwei Körper sich zu verbinden streben, so nehmen sie den entgegengesetzten elektrischen Zustand an,

welcher sich steigert, bis im Augenblick des Verbindens die Elektricitäten sich ausgleichen, und zwar nicht selten unter Feuererscheinung. Setzt man die verbundenen Körper der Einwirkung eines hinreichend starken elektrischen Stroms aus, so werden sie wiederum zersetzt, beide Elektricitäten werden frei und von den entgegengesetzten Polen angezogen.

Auf diese Thatsachen hat Berzelius eine Hypothese gegründet, welche die elektrochemische Theorie genannt wurde, weil sie in jedem chemischen Prozesse zugleich einen elektrischen sieht. Die Verbrennung ist nach dieser Theorie nichts als die bei jeder chemischen Verbindung erfolgende Neutralisation der entgegengesetzten Elektricitäten, welche hierbei die Feuererscheinung hervorbringt, wie bei der Entladung der Leidener Flasche, der Voltaschen Säule und dem Blitze.

Nachdem die Bestandtheile eines Körpers sich in Folge der Ausgleichung ihres entgegengesetzt elektrischen Zustandes mit einander verbunden haben, so verharren sie in der Verbindung, die nicht durch mechanische Mittel, sondern nur durch eine stärkere elektrische Einwirkung, wodurch die Polarität ihrer Atome gesteigert wird, wieder aufgehoben werden kann. Fragen wir nach der Ursache jenes Verharrens, die nicht durch die gewöhnlichen Eigenschaften der Elektricität erklärt werden kann, so ergiebt sich, dafs sie nicht in einer besonderen Kraft der kleinsten Theilchen (Atome) der Körper, sondern in dem Wesen der Elektricität selbst begründet sein müsse, da freie Elektricität selbst die stärksten chemischen Verbindungen aufhebt, wie die Zersetzung der Alkalien und alkalischen Erden beweist.

Wenn man eine chemische Verbindung der Wirkung einer aus Kupfer und Zink construirten Voltaschen Säule aussetzt, und sie fähig ist, die Elektricität zu leiten, so wird sie zersetzt; der eine Bestandtheil sammelt sich an dem Leitungsdrahte des negativen (Zink) Pols, der andere an dem des positiven (Kupfer) Pols. Die Ursache davon erblicken wir, wie schon gesagt wurde, darin, dafs zwei Körper, welche eine

chemische Verbindung eingehen, den entgegengesetzten elektrischen Zustand vor der Vereinigung annehmen, und ihn also gleichfalls zeigen in dem Augenblick, wo die Verbindung aufgehoben wird. Der eine, welcher freie negative Elektricität (—*E*) annimmt, wird von dem positiven Pol, der andere, mit freier positiver Elektricität (+*E*) begabt, von dem negativen Pol angezogen, dem allgemeinen Gesetze gemäfs, dafs Körper mit ungleichnamiger Elektricität sich anziehen, mit gleichnamiger sich abstofsen. Der Bestandtheil also, welcher sich am —Pol ansammelt, mufs der +elektrische oder elektropositive, der, welcher sich am +Pol sammelt, der —elektrische oder elektronegative sein. Wird z. B. Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt, so entwickelt sich der Sauerstoff am +Pol, der Wasserstoff am —Pol, und wir sagen deshalb, der Sauerstoff sei der elektronegative, der Wasserstoff der elektropositive Bestandtheil des Wassers.

Eine Hauptbedingung bei der elektrochemischen Zersetzung der Körper ist ihre Leitungsfähigkeit, welche man ihnen in vielen Fällen dadurch ertheilt, dafs man sie in Wasser auflöst. Natürlich erhält man alsdann neben ihren Bestandtheilen auch die des mit zersetzten Wassers. Ein anderer wesentlicher Umstand ist die Beschaffenheit der Leitungsdrähte oder Platten, welche von edlem Metall, am besten von Gold oder Platin, sein müssen, damit die an ihnen sich ansammelnden Stoffe frei erhalten werden; an einem Kupferdraht entwickelt sich z. B. kein Sauerstoffgas, sondern er wird dadurch oxydirt und mit einer Schicht Kupferoxyd überzogen.

Unterwerfen wir irgend ein Oxyd, z. B. Kali, der Wirkung der Voltaschen Säule, so wird es zersetzt; das Kalium wird am —Pol, der Sauerstoff am +Pol frei; auf diese Art entdeckte H. Davy das Kalium. Wir sagen in Folge dessen, das Kalium sei der elektropositive, der Sauerstoff der elektronegative Bestandtheil des Kalis. So verhält sich aber jedes Oxyd: das Radikal geht an den —Pol, der Sauerstoff an den +Pol. In allen Oxyden ist folglich das Radikal der elektropositive, der Sauerstoff der elektronegative Bestandtheil.

Bringt man ein Salz in den Kreis der Voltaschen Säule,

z. B. schwefelsaures Kupferoxyd, aufgelöst in Wasser, so wird es gleichfalls zersetzt, und zwar geht die Schwefelsäure an den +Pol, das Kupferoxyd an den —Pol. Allein das Kupferoxyd ist selbst leicht zersetzbar, schon durch einen Strom, der die Schwefelsäure nicht zersetzt; es trennt sich also in Kupfer und Sauerstoffgas, von denen jenes am —Pol, dieses am +Pol frei wird. Da nun gleichzeitig auch das Wasser eine Zersetzung erleidet, so wird die Erscheinung dadurch complicirter, und das Endresultat besteht darin, dafs am —Pol metallisches Kupfer sich niederschlägt, und Wasserstoffgas sich entwickelt, am +Pol hingegen Schwefelsäure in der Flüssigkeit frei vorhanden ist und Sauerstoffgas sich entwickelt. So wie das schwefelsaure Kupferoxyd sich verhält, so verhält sich jedes Salz, wenn es durch den elektrischen Strom zersetzt wird: die Säure begiebt sich an den +Pol, die Basis an den —Pol. Deshalb nennt man die Säure den elektronegativen, die Basis den elektropositiven Bestandtheil eines Salzes.

Alle Körper sind also elektropositive oder elektronegative. Was zuvörderst die einfachen Stoffe betrifft, so haben wir schon gesehen, dafs der Sauerstoff elektronegativ ist, und dafs die Metalle der Alkalien elektropositiv sind. Allein der elektrochemische Charakter der meisten Körper ist nicht beständig, denn da in jedem die beiden Aeufserungen der Elektricität, die positive und negative, gleichzeitig vorhanden sind, so kann bald die eine bald die andere frei werden; ein Körper kann also elektropositiv und unter anderen Umständen elektronegativ sein. Kommt er mit einem stark elektropositiven in Berührung, so ist er elektronegativ und umgekehrt. Nur wenige Körper machen, den bisherigen Erfahrungen zufolge, eine Ausnahme von dieser Regel, weil bei ihnen der eine oder der andere elektrochemische Charakter sehr stark ausgeprägt ist. Dahin gehören der Sauerstoff, welcher stets elektronegativ, und die Metalle der Alkalien und Erden, welche stets elektropositiv auftreten. Wählen wir unter den übrigen den Schwefel als Beispiel; er ist elektronegativ gegen die Metalle, elektropositiv gegen Sauerstoff (z. B. in der Schwefelsäure); ebenso das Chlor und die übrigen Salzbilder. Das

Antimon ist elektronegativ gegen Kalium und viele andere Metalle, elektropositiv gegen Sauerstoff, Chlor, Schwefel.

Hiernach kann man die einfachen Stoffe in einer Reihe ordnen, welche mit dem Sauerstoff als dem elektronegativsten Körper anfängt, in welcher dann die übrigen in dem Grade, wie sie elektropositiver werden, auf einander folgen, und welche mit dem Kalium als dem elektropositivsten Körper schliefst. Berzelius, welchem wir überhaupt die Begründung dieses ganzen Abschnitts verdanken, hat jene Anordnung die elektrochemische Reihe genannt, und sie folgendermafsen hingestellt:

Sauerstoff	Tantal	Kobalt
Schwefel	Titan	Nickel
Stickstoff	Kiesel	Eisen
Fluor	Wasserstoff	Zink
Chlor	Gold	Mangan
Brom	Osmium	Cerium
Jod	Iridium	Thorium
Selen	Platin	Zirkonium
Phosphor	Rhodium	Aluminium
Arsenik	Palladium	Yttrium
Chrom	Quecksilber	Beryllium
Vanadin	Silber	Lanthan
Molybdän	Kupfer	Magnesium
Wolfram	Uran	Calcium
Bor	Wismuth	Strontium
Kohlenstoff	Zinn	Baryum
Antimon	Blei	Lithium
Tellur	Kadmium	Natrium
		Kalium.

In dieser Reihe ist jedes Glied in Bezug auf die vorhergehenden elektropositiv, in Bezug auf die nachfolgenden elektronegativ. Allein die Stellung vieler Glieder, besonders der mittleren, deren elektrochemische Charaktere nicht stark hervortreten, ist noch sehr unsicher, und die ganze Reihe kann nur erst, wenn noch viele hieher gehörige Data bekannt sein werden, der Wahrheit entsprechen. Auch kann die elektrochemische Reihe nicht zugleich eine Verwandtschaftsreihe, in

dem Sinne nämlich, sein, dafs die am weitesten von einander abstehenden Körper die gröfste Verwandtschaft zu einander haben, wiewohl dies in vielen Fällen richtig ist, weil, wie wir früher sahen, die Verwandtschaftsordnung durch Nebenumstände oft sehr modificirt wird.

Was von den einfachen Stoffen gilt, das gilt auch von ihren Verbindungen; sie sind mit wenigen Ausnahmen nach Umständen elektropositiv oder elektronegativ, und wir haben schon bei Gelegenheit der Oxyde und Schwefelverbindungen darauf aufmerksam gemacht, und gesehen, dafs gewisse Oxyde bald Säuren, bald Basen sind, je nach der Natur des anderen hinzutretenden Oxyds. Im Allgemeinen kann man sagen, dafs die Verbindungen eines Körpers mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w. den vorherrschenden elektrochemischen Charakter des Radikals beibehalten. Das Antimon ist vorherrschend elektronegativ, daher sind seine Oxyde und Schwefelverbindungen Säuren, und Chlor- und Jodantimon verhalten sich zu anderen Chlor- und Jodverbindungen gleichfalls elektronegativ. Andererseits ist Eisen elektropositiv, daher sind seine Oxyde und Schwefelverbindungen Basen, und Chlor- und Jodeisen sind elektropositiv, z. B. gegen Chlorzinn, Chlorquecksilber, Chlorplatin u. s. w.

Zuweilen nennt man chemische Verbindungen indifferent, weil sie sich mit anderen kaum verbinden. Allein absolut indifferente Körper sind den Grundsätzen der elektrochemischen Theorie zufolge nicht denkbar; jene sind blofs von sehr schwachem elektrochemischem Charakter.

Alle im Vorhergehenden abgehandelten Thatsachen und die daraus gezogenen Schlüsse führen nun nothwendig zu der Frage über die Ursache der elektrochemischen Verschiedenheit der Körper; woher es komme, dafs ein Körper elektropositiv, und ein anderer elektronegativ ist. Bei Beantwortung dieser Fragen verläfst uns die Erfahrung, und sie fallen ganz und gar dem Gebiet des Hypothetischen anheim. Wir geben im Folgenden das, was Berzelius in dieser Beziehung geäufsert hat, erinnern aber dabei nochmals, dafs dieser scharfsinnige Forscher seine Aeufserungen als blofse Vermuthungen hinstellt.

die eine (ungleichnamige) gebunden von der des genäherten elektrischen Körpers; beide finden sich aber angehäuft an den entgegengesetzten Endpunkten des Leiters, gleichwie die anziehende und abstofsende Kraft im Magnet, und so hat man den bei diesem letzteren zuerst gebrauchten Begriff der Polarität auch auf die elektrischen Phänomene angewendet; jeder Körper wird polarisch elektrisch, und der Turmalin, so wie manche andere Mineralkörper zeigen diese Polarität in hohem Grade.

Nun werden wir später sehen, dafs alle chemischen Erfahrungen über die Gewichtsverhältnisse, in denen sich die Körper verbinden, zu der Annahme führen: alle Körper bestehen aus kleinsten Theilchen, Atomen, Molekülen. Nehmen wir diese Vorstellung an, so ist ein Körper polarisch elektrisch dadurch, dafs seine Atome es sind, dafs jedes Atom, um diesen Ausdruck zu gebrauchen, auf der einen Seite positive Elektricität, auf der anderen negative zeigt, und die Seite mit positiver Elektricität bei allen nach derselben Richtung hin liegt gleichwie die entgegengesetzte mit negativer Elektricität.

Diese Vorstellung erklärt indessen noch nicht, warum ein Körper vorzugsweise elektropositiv, ein anderer vorzugsweise elektronegativ auftritt.

Erman hat die Entdeckung gemacht, dafs manche Körper die Eigenschaft besitzen, unter gewissen Umständen nur die + Elektricität zu leiten, für — Elektricität dagegen Isolatoren zu sein, oder umgekehrt. So leitet trockne Seife nur die + Elektricität, die Flamme des Phosphors nur die — Elektricität, und er hat solche Körper unipolare Leiter genannt. Nach Berzelius kann man sich nun vorstellen, dafs die Atome der Körper eine solche Unipolarität annehmen, in Folge deren bald die positive, bald die negative Seite vorherrscht, gleichwie beim Magnet oft der eine Pol viel stärker wirkt als der andere. Den Grund dieses Vorherrschens bald der einen, bald der anderen, vermögen wir freilich nicht anzugeben.

Die Intensität oder Stärke der Polarität mufs aber bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden sein. Ein Körper, der vorzugsweise elektropositiv ist, kann eine geringere Intensität dieser Polarität besitzen als ein anderer, der gleichwohl nicht so oft elektropositiv ist. So hat der Sauerstoff ohne Zweifel gröfsere Verwandtschaft zum Schwefel als zum Kupfer, und doch ist letzteres viel elektropositiver als der Schwefel; allein wir können uns recht wohl vorstellen, dafs ein Schwefelatom, wenn es einmal elektropositiv ist, viel intensiver elektropositiv sei, als ein Kupferatom.

Ebenso müssen wir zugeben, dafs die Intensität der Polarität sehr von der Temperatur abhängig ist, da wir schon früher gesehen haben, dafs die Verwandtschaft zweier Körper zu einander in vielen Fällen von der Temperatur abhängt; wenn es Thatsache ist, dafs die Körper häufig, um Verbindungen einzugehen, erhitzt werden müssen, so kann dies darin begründet sein, dafs durch die Wärme die nöthige Intensität der Polarität erst erzeugt wird, und wenn wir gleichfalls gefunden haben, dafs der flüssige Zustand zur Hervorbringung chemischer Verbindungen vorzugsweise geeignet ist, so kann dies nicht nur in der Vermehrung der Berührungspunkte, sondern in der dadurch erleichterten Annäherung der entgegengesetzten Pole der kleinsten Theilchen seinen Grund haben.

Die Wandelbarkeit des elektrochemischen Charakters der Körper, und insbesondere der Oxyde legt den Gegensatz der elektrochemischen Theorie zu der antiphlogistischen klar vor Augen; denn nach Lavoisier war der Sauerstoff das säuernde Prinzip; daher sein Name. Jetzt wissen wir im Gegentheil, dafs der Sauerstoff die stärksten Säuren und die stärksten Basen hervorbringt; von ihm hängt dieser Charakter eines Oxyds nicht ab, sondern allein vom Radikal.

Nehmen wir die elektrochemische Hypothese an, so ist die Verwandtschaft nichts als die Wirkung der elektrischen Polarität der Atome. Wenn *AB* durch *C* zersetzt wird, so dafs *AC* entsteht (einfache Wahlverwandtschaft), so mufs *C* stärkere Intensität der elektrischen Polarität besitzen als *B*.

trahirt sein als im ersten.

Jeder chemische Prozeſs muſs ursprünglich ein elektrischer sein; die Elektricität ist die Quelle aller chemischen Thätigkeit; sie erzeugt bei jenem Prozeſs Licht und Wärme, die man vielleicht nur als verschiedene Modificationen ihrer Thätigkeit anzusehen hat.

Ferner folgt aus der elektrochemischen Theorie, daſs jede chemische Verbindung den elektrischen Gegensatz in sich tragen, und aus zwei Bestandtheilen, einem elektropositiven und einem elektronegativen, bestehen muſs, daher wir Körper, welche, wie die organischen, aus drei Elementen bestehen, dennoch als Verbindungen erster, zweiter oder dritter Ordnung betrachten müssen, in sofern die zusammengesetzten Radikale unter sich oder mit einem elementaren Körper verbunden sind.

Soll eine chemische Verbindung zersetzt werden, so kann der elektropositive Bestandtheil nur durch einen elektropositiveren, und umgekehrt, vertreten, d. h. abgeschieden werden. Will man z. B. das Jod in der Jodsäure entdecken, so bedarf man dazu anderer Mittel, als wenn man es in der Jodwasserstoffsäure oder in Jodmetallen aufzusuchen hat, denn im ersten Fall ist es der elektropositive, im zweiten Fall der elektronegative Bestandtheil. Im ersten dient ein elektropositiverer Körper, der Wasserstoff (als Chlorwasserstoffsäure), im zweiten ein mehr elektronegativer, das Chlor oder der Sauerstoff (z. B. in der Form von Salpetersäure) zu diesem Zweck.

Berzelius hat, indem er die elektrochemische Theorie aufstellte, keinesweges die Schwierigkeiten übersehen, welche sich ihrer Anwendung in einzelnen Fällen entgegensetzen, und wohin insbesondere die Erklärung der Feuererscheinung gehört, mit welcher sich einige chemische Verbindungen in ihre Bestandtheile zersetzen, z. B. Chlor- und Jodstickstoff, Knallgold und Knallsilber (Verbindungen des Stickstoffs mit diesen Metallen), des Chloroxyds, des Wasserstoffsuperoxyds

durch Silberoxyd, wobei stets ein permanent gasförmiger Körper durch Mitwirkung der Wärme in diesen Zustand übergeht, und Licht- und Wärmeentwicklung von der Theorie nur durch die Vereinigung der entgegengesetzten Elektricitäten erklärt wird.

Der jetzt allgemein anerkannte innige Zusammenhang zwischen der Wirkung elektrischer und chemischer Kräfte hat in neuerer Zeit die Thätigkeit der ausgezeichnetsten Physiker und Chemiker in Anspruch genommen. Ist aber die Elektricität die Ursache des chemischen Prozesses, oder ist letzterer die Ursache der elektrischen Erscheinung? Die Meinungen der Naturforscher hierüber sind getheilt. Einige, wie Volta, Pfaff, Fechner, nehmen das Erstere an; sie betrachten die Berührung der Körper als die Ursache der Elektricität, die chemische Wirkung als die Folge, und sie sehen in der Flüssigkeit (dem feuchten Leiter) nichts als einen Leiter (Contacttheorie). Andere, und unter diesen natürlich die Begründer der elektrochemischen Theorie, Davy und Berzelius, sodann Faraday, Wollaston, de la Rive u. s. w. nehmen umgekehrt die zwischen den Metallen und der Flüssigkeit vorgehende chemische Thätigkeit als das Primitive, als die Ursache an, und die Elektricität als die Folge derselben (chemische Theorie); ja, wie wir gesehen haben, für sie ist Elektricität nichts als eine unter besonderen Umständen wirksame Aeufserung der chemischen Verwandtschaft; es bedarf nicht mehr der Hypothese vom Dasein einer eigenthümlichen elektrischen Materie. Faraday insbesondere, dem wir eine Reihe der wichtigsten Untersuchungen über die Elektricität verdanken, betrachtet die Ursache elektrischer Ströme als eine dynamische Axe, die in entgegengesetzten Richtungen auch in ihrer Gröfse genau gleiche und entgegengesetzte Kräfte hat. Er zeigte, dafs der Ausdruck, wonach die Pole der Voltaschen Säule oder jeder anderen ähnlichen Construction die Bestandtheile des zersetzten Körpers anziehen, eigentlich nicht richtig ist (Sauerstoff- und Wasserstoffgas entwickeln sich bei der Zersetzung des Wassers frei an ihnen), sondern dafs die Pole nichts sind als die Wege, durch welche der elektrische

er zu Resultaten von der höchsten Wichtigkeit. Nicht nur bewies er, dafs die zwischen den Elektroden vor sich gehende Zersetzung der Quantität von Elektricität proportional sei, welche in einer gegebenen Zeit zwischen ihnen hindurch geht, sondern er fand auch, dafs bei gleicher Menge Elektricität die abgeschiedenen Stoffe in demjenigen Gewichtsverhältnifs stehen, welches durch anderweitige chemische Versuche als ihr Aequivalent erkannt ist. Doch wir wollen dieses Gesetz der bestimmten elektrolytischen Wirkung erst nach Besprechung der Aequivalente näher erörtern [1]).

Vierter Abschnitt.

Die bestimmten Proportionen (Stöchiometrie).

Das Gesetz der Neutralitätsreihen.

Erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts fing man an, den Gewichtsverhältnissen, nach denen sich die Körper mit einander verbinden, gröfsere Aufmerksamkeit zu schenken, und wir haben schon im Vorhergehenden angedeutet, zu welchen wichtigen, das ganze Lehrgebäude der Chemie verändernden Resultaten Lavoisier gelangte, als er mit Hülfe der Wage die Gewichtszunahme der Körper bei der Verbrennung nachwies. Fast zu derselben Zeit bemühte sich C. F. Wenzel, ein deutscher Chemiker, welcher in der letzten Zeit seines Lebens die Leitung des Freiberger Bergbaues übernommen hatte, die Zusammensetzung der Salze genau zu bestimmen, und indem er die chemische Analyse zuerst auf richtige

1) Wir können uns nicht darauf einlassen, die Einwürfe, welche in neuerer Zeit von mehreren Seiten her gegen die elektrochemische Theorie gemacht sind, hier anzuführen, und verweisen den Leser auf die am Schlufs des Werkes gegebene Uebersicht der Literatur.

Principien zurückführte, lieferte er eine grofse Menge von Salzanalysen, welche sich durch eine für jene Zeit bewunderungswürdige Genauigkeit auszeichnen, und worin er seine Zeitgenossen, welche sich, wie Bergman und Kirwan, mit ähnlichen Forschungen beschäftigten, bei weitem übertraf. Sein vorzüglichstes, wenngleich lange Zeit wenig beachtetes Werk führt den Titel: Lehre von der Verwandtschaft der Körper. Dresden 1777.

Wenzel wird für immer in der Geschichte der Chemie genannt werden, weil er den Grund zu der Lehre von den bestimmten Proportionen legte, durch die Beobachtung nämlich, dafs, wenn zwei neutrale Salze sich gegenseitig zerlegen, stets wieder zwei neutrale Salze entstehen. Allein Wenzel that noch mehr. Er beobachtete diese wichtige Thatsache nicht nur, sondern er gab auch zugleich davon die richtige Erklärung.

Wir haben z. B. schwefelsaures Kali und salpetersauren Baryt; beide sind neutrale Salze, d. h. in beiden enthält die Säure 3mal und 5mal so viel Sauerstoff als die Basis. Vermischen wir sie im aufgelösten Zustande mit einander, so erfolgt ein gegenseitiger Austausch der Säuren und Basen; an die Stelle des Kalis im schwefelsauren Kali tritt Baryt, und an die Stelle der Salpetersäure im salpetersauren Baryt tritt Schwefelsäure; wir erhalten mithin schwefelsauren Baryt und salpetersaures Kali, beide im neutralen Zustande, d. h. es bleibt weder von den Säuren noch von den Basen ein Theil unverbunden übrig. Wir fragen nun natürlich, wie kommt es, dafs die Quantität Schwefelsäure, welche mit dem Kali verbunden war, gerade so viel beträgt, als die mit der Salpetersäure verbundene Menge Baryt bedarf, um neutralen schwefelsauren Baryt zu bilden, und auf der anderen Seite, die Menge der mit Baryt vorher verbundenen Salpetersäure genau zur Sättigung des Kalis hinreicht?

Wenden wir 218 Th. schwefelsaures Kali und 327 Th. salpetersauren Baryt an, so erhalten wir nach geschehener Zersetzung 291 Th. schwefelsauren Baryt und 254 Th. salpetersaures Kali. Das Gesammtgewicht beider Salze beträgt vor wie nach der Zersetzung 545 Th., es ist also nichts übrig ge-

und ferner:

291 schwefelsaurer Baryt : 100 Schwefelsäure + 191 Baryt
254 salpetersaures Kali : 136 Salpetersäure + 118 Kali,

woraus die vollkommene Zersetzung leicht begreiflich ist. Was ist nun aber der Grund dieser Uebereinstimmung hier wie in allen ähnlichen Fällen? Offenbar liegt er in dem gewählten Beispiel darin, dafs die Quantität Kali, welche mit der Schwefelsäure verbunden war, sich zu der Quantität Baryt, welche sich mit einer gleichen Menge Schwefelsäure verbindet, genau so verhält, wie die Quantität Kali, welche eine gewisse Menge Salpetersäure sättigt, zu der Quantität Baryt, welche die nämliche Menge Salpetersäure sättigt. Es verbinden sich nämlich:

100 Th. Schwefelsäure	mit	118	Th.	Kali
	mit	191	-	Baryt
80 Th. Salpetersäure	mit	69,6	-	Kali
	mit	112	-	Baryt.

Es ist aber $118 : 191 = 69,6 : 112$.

Das hier von zwei Säuren und zwei Basen Gesagte gilt aber ganz allgemein für jede Säure und für jede Basis, und wir können daher das Gesetz überhaupt so ausdrücken:

Die Quantitäten der verschiedenen Basen, welche die nämliche Menge irgend einer Säure sättigen, stehen unter einander in demselben Verhältnifs, wie die Quantitäten dieser Basen, welche eine und dieselbe Menge irgend einer anderen Säure sättigen.

Da 69,6 Th. Kali sich mit 80 Th. Salpetersäure verbinden, so erfordern 118 Th. Kali 136 Th. Salpetersäure, nach der Proportion:

$$69,6 : 80 = 118 : x$$
$$x = 136,$$

und da 112 Th. Baryt 80 Th. Salpetersäure erfordern, so bedürfen 191 Th. Baryt gleichfalls 136 Th. Salpetersäure, nach der Proportion:

$$112 : 80 = 191 : x$$
$$x = 136.$$

Da nun 69,6 : 112 = 118 : 191 ist, so mufs, wenn 118 Th. Kali vorhanden sind, welche sich mit 100 Th. Schwefelsäure verbinden, und wenn an die Stelle des Kalis Baryt treten soll, dazu gerade die Menge (191 Th.) erfordert werden, welche zuvor mit 136 Th. Salpetersäure verbunden war, weil sie gerade so grofs ist, dafs jene 100 Th. Schwefelsäure sich damit verbinden können. Es verhält sich also die Menge des Kalis, welche 100 Th. Schwefelsäure sättigt, nämlich 118 Th., zu der Menge Baryt, welche gleichfalls 100 Th. Schwefelsäure sättigt, d. h. 191 Th., genau so, wie die Menge Kali, welche 136 Th. Salpetersäure sättigt, nämlich 118 Th., zu der Menge Baryt, welche gleichfalls 136 Th. Salpetersäure sättigt, d. h. 191 Th., und da diese Mengen absolut dieselben sind, so werden an die Stelle von 100 Th. Schwefelsäure stets 136 Th. Salpetersäure treten müssen.

Dehnen wir die hier für Baryt und Kali gegebenen Zahlen auch noch auf andere Basen aus, so erfordern:

100 Th. Schwefelsäure:		80 Th. Salpetersäure:	
118	Kali	69,6	Kali
191	Baryt	112	Baryt
78	Natron	46	Natron
71	Kalk	42	Kalk
99	Kupferoxyd	58,6	Kupferoxyd
278	Bleioxyd	165	Bleioxyd
290	Silberoxyd	171,6	Silberoxyd.

Man wird sich leicht überzeugen, dafs die Zahlen der einen Reihe denen der anderen proportional sind, dafs z. B. 78 : 71 = 46 : 42, oder 99 : 290 = 58,6 : 171,6 u. s. w.

Wählen wir einige andere Säuren, z. B. Oxalsäure und Essigsäure, so bestätigt sich das angeführte Gesetz auch bei ihnen.

30 Th. Oxalsäure verbinden sich	mit	26 Th.	Natron
	mit	92,4 -	Bleioxyd
50 Th. Essigsäure	mit	30,4 -	Natron
	mit	108 -	Bleioxyd.

Auch hier ist 26 : 92,4 = 30,4 : 108.

Man kann indessen auch die angeführten Beispiele gewissermafsen umkehren, und das, was von den Basen gesagt wurde, auch für die Säuren darthun. So verbinden sich

118 Th. Kali	mit 100 Th.	Schwefelsäure
	mit 136 -	Salpetersäure
153 Th. Baryt	mit 80 -	Schwefelsäure
	mit 109 -	Salpetersäure.

Hier ist wieder $100:136 = 80:109$, oder die Quantität Schwefelsäure, welche eine gewisse Menge Kali sättigt, verhält sich zu der Quantität Salpetersäure, welche die nämliche Menge Kali sättigt, wie die Quantität Schwefelsäure, welche eine gewisse Menge Baryt sättigt, zu der Quantität Salpetersäure, welche dieselbe Menge Baryt sättigt. Oder ganz allgemein: Die Quantitäten der verschiedenen Säuren, welche die nämliche Menge irgend einer Basis sättigen, stehen unter einander in demselben Verhältnifs, wie die Quantitäten dieser Säuren, welche eine und dieselbe Menge irgend einer anderen Basis sättigen. Es ist dies der umgekehrte frühere Satz.

So sättigen

	100 Th. Kali	30 Th. Natron	20 Th. Bleioxyd
Schwefelsäure	85 Th.	39 Th.	7,2 Th.
Salpetersäure	115 -	52 -	9,7 -
Chlorwasserstoffsäure	77 -	35 -	6,5 -
Essigsäure	109 -	49,4 -	9,2 -
Oxalsäure	76,7 -	34,8 -	6,4 -
Kohlensäure	46,8 -	21 -	4 -
Weinsteinsäure	140 -	64 -	11,9 -

Die Zahlen jeder dieser drei Reihen sind den entsprechenden der anderen proportional; z. B.

$$85 : 115 = 39 : 52 = 7{,}2 : 9{,}7$$

$$46{,}8 : 140 = 21 : 64 = 4 : 11{,}9$$ [1])

Das so eben erläuterte, von Wenzel im Wesentlichen aufgefundene Gesetz heifst das Gesetz der Neutralitäts-

1) Die hier gegebenen Zahlen sind im Allgemeinen bis auf die Decimalstellen richtig; später werden wir sie noch genauer mittheilen, was für die Nachweisung des Neutralitätsgesetzes nicht gerade nothwendig war.

reihen, obwohl, wie wir sogleich sehen werden, dieser Ausdruck erst von Richter eingeführt wurde.

Wenzel's Arbeiten, so wichtig sie waren, entgingen dennoch der Beachtung fast ganz, weil Lavoisier's, Priestley's und Scheele's glänzende Entdeckungen in jener Zeit die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich zogen. Zunächst wurden sie von J. B. Richter (Arkanist bei der Porzellanfabrik in Berlin) fortgesetzt, welcher die Versuche Wenzel's zu vervollständigen bemüht war, die er vollkommen bestätigte. Insbesondere richtete er seine Aufmerksamkeit auf die Metallsalze, welche von jenem Chemiker weniger untersucht worden waren, und zeigte, dafs dem von Wenzel entdeckten Neutralitätsgesetze zufolge vermittelst weniger genauer Analysen sich die Zusammensetzung aller neutralen Salze berechnen läfst.

Gesetzt, wir hätten durch Versuche gefunden, dafs 501,16 Th. Schwefelsäure sich mit 589,92 Th. Kali, mit 390,9 Th. Natron und mit 956,88 Th. Baryt verbinden; und ferner dafs 589,92 Th. Kali sich mit 276,44 Th. Kohlensäure, mit 677,04 Th. Salpetersäure, mit 452,88 Th. Oxalsäure vereinigen, so sind dazu fünf Analysen erforderlich. Mittelst dieser Bestimmungen wissen wir nun aber auch aufs genaueste, in welchem Verhältnifs sich Natron und Baryt mit Kohlensäure, Salpetersäure und Oxalsäure verbinden, wozu, wenn dies durch Versuche zu ermitteln wäre, sechs Analysen nöthig sein würden.

Wie berechnet man nun z. B. die Zusammensetzung des kohlensauren Natrons, wenn die des schwefelsauren Natrons, des schwefelsauren Kalis und des kohlensauren Kalis durch Versuche fesgestellt ist? Da nach dem Neutralitätsgesetz die Quantitäten von Kali und Natron, welche die nämliche Menge Schwefelsäure sättigen, in demselben Verhältnifs stehen, wie die Quantitäten dieser beiden Basen, welche eine und dieselbe Menge Kohlensäure sättigen, so sind uns drei Glieder einer Proportion gegeben, aus denen sich das vierte berechnen läfst. Es sättigen nämlich

501,16	Schwefelsäure	589,92	Kali
501,16	-	390,9	Natron
276,44	Kohlensäure	589,92	Kali
276,44	-	x	Natron,

sauren und oxalsauren Salze von Natron und Baryt. Es bedarf also in diesem Fall eigentlich gar keiner Rechnung, sondern wenn ein für allemal ausgemittelt ist, wieviel von den verschiedenen Basen sich mit einer Säure, und wieviel der verschiedenen Säuren sich mit einer Basis verbindet, so folgt aus ihrer gegenseitigen Proportionalität die Zusammensetzung aller von diesen Säuren und Basen unter einander möglichen neutralen Salze ohne Weiteres.

Diese Bemerkung veranlaſste Richter zu der Idee, die verschiedenen Basen und Säuren in zwei Reihen zu ordnen, und ihnen die Zahlen oder Gewichtsmengen beizusetzen, nach welchen sich, seinen Versuchen zufolge, eine Säure mit allen Basen, und eine Basis mit allen Säuren vereinigt, so daſs man daraus die Zusammensetzung aller neutralen Salze unmittelbar ablesen könnte. Er nannte diese Reihen Neutralitätsreihen. Statt der von ihm gegebenen Zahlen wollen wir die aus neueren genauen Versuchen abgeleiteten für einige der wichtigsten Basen und Säuren hiehersetzen:

Basen		Säuren	
Kali	589,92	Schwefelsäure	501,16
Natron	390,90	Kohlensäure	276,44
Baryt	956,88	Salpetersäure	677,04
Kalk	356,02	Oxalsäure	452,88
Thonerde	642,33	Borsäure	436,20
Eisenoxydul	439,21	Essigsäure	643,19
Bleioxyd	1394,50	Weinsteinsäure	830,71
Kupferoxyd	495,70		
Silberoxyd	1451,61		

Nach den beigesetzten Zahlen nun verbinden sich diese Basen und Säuren unter einander.

Man sieht leicht ein, wie wichtig eine solche Tafel ist, da sie ohne Weiteres die Zusammensetzung jedes neutralen Salzes anzeigt. Man wollte z. B. die Zusammensetzung des salpetersauren Kupferoxyds wissen, so sieht man, daſs 677,04 Th.

Salpetersäure sich mit 495,7 Th. Kupferoxyd verbinden, dafs folglich 100 Th. des Salzes aus 57,73 Salpetersäure und 42,27 Kupferoxyd bestehen, weil 677,04 + 495,7 = 1172,74, und 1172,74 : 677,04 = 100 : x = 57,73, sowie 1172,74 : 495,7 = 100 : x = 42,27 ist.

Sättigungscapacität.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dafs aus Silbersalzen durch metallisches Kupfer der ganze Silbergehalt abgeschieden, und dafür Kupfer aufgelöst wird, und dafs ebenso die Auflösung eines Kupfersalzes von metallischem Eisen gefällt wird, indem dabei ein Eisenoxydulsalz entsteht. Setzt man eine Auflösung von neutralem schwefelsaurem Silberoxyd mit Kupfer in Berührung, so verwandelt sie sich unter Ausfällung des Silbers in neutrales schwefelsaures Kupferoxyd, und wenn diese durch Eisen niedergeschlagen wird, so bleibt eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul.

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung dieser Salze, indem wir sie dabei in solchen Quantitäten annehmen, dafs ihr Gehalt an Schwefelsäure gleich grofs ist, so enthalten:

1952,77	schwefels. Silberoxyd	: 501,16	Schwefels.	+	1451,61	Silberoxyd
996,86	- Kupferoxyd	: 501,16	-	+	495,7	Kupferoxyd
940,37	- Eisenoxydul	: 501,16	-	+	439,21	Eisenoxydul.

Nun bestehen:

1451,61	Silberoxyd	aus	1351,61	Silber	+	100	Sauerstoff
495,7	Kupferoxyd	aus	395,7	Kupfer	+	100	-
439,21	Eisenoxydul	aus	339,21	Eisen	+	100	-

Wenn also 1952,77 Th. schwefelsaures Silberoxyd sich unter Abscheidung des Silbers in schwefelsaures Kupferoxyd verwandeln, so sind dazu 395,7 Th. Kupfer erforderlich, und der ganze Prozefs besteht eigentlich blofs darin, dafs diese 395,7 Th. Kupfer an die Stelle von 1351,61 Th. Silber treten, welche metallisch abgeschieden werden. Sollen andererseits 996,86 Th. schwefelsaures Kupferoxyd durch metallisches Eisen zerlegt werden, so gehören 339,21 Th. des letzteren dazu, welche an die Stelle von 395,7 Th. Kupfer treten, die sich dabei niederschlagen.

Dafs bei diesen Zersetzungen die Salze neutral bleiben

dem blos das Metall der Basis durch ein anderes ersetzt wird, so kann sich auch die Neutralität der Salze nicht ändern, und aus neutralem schwefelsaurem Silberoxyd mufs deswegen neutrales schwefelsaures Kupferoxyd, aus diesem wiederum neutrales schwefelsaures Eisenoxydul entstehen. 501,16 Th. Schwefelsäure enthalten genau 300 Th. Sauerstoff, d. h. dreimal so viel wie die Basen, weshalb die Salze eben neutral sind.

An den hier mitgetheilten Beispielen haben wir die Erfahrung gemacht, dafs zwar die Quantitäten von Silberoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxydul, welche sich mit der nämlichen Menge Schwefelsäure verbinden, sehr ungleich sind, auch in keinem einfachen Verhältnifs zu einander stehen, dafs aber diese Ungleichheit nur die Menge des darin enthaltenen Metalls betrifft, während die Menge des Sauerstoffs in allen dieselbe ist. Sehen wir nun, ob sich dies auch bei anderen Salzen bestätigt, und untersuchen wir deshalb, wieviel von den verschiedenen Basen sich mit 501,16 Th. Schwefelsäure verbindet (vergl. die Neutralitätsreihen), und welches die Zusammensetzung dieser Basen sei.

501,16 Th. Schwefelsäure verbinden sich mit:

589,91	Kali	=	489,91	Kalium	+	100	Sauerstoff.
390,9	Natron	=	290,9	Natrium	+	100	-
956,88	Baryt	=	856,88	Baryum	+	100	-
356,02	Kalk	=	256,02	Calcium	+	100	-
258,35	Magnesia	=	158,35	Magnesium	+	100	-
1394,5	Bleioxyd	=	1294,5	Blei	+	100	-
503,22	Zinkoxyd	=	403,22	Zink	+	100	-
1365,82	Quecksilberoxyd	=	1265,82	Quecksilber	+	100	-

Oder 100 Th. Schwefelsäure verbinden sich mit:

117,71	Kali	=	97,76	Kalium	+	19,95	Sauerstoff.
77,99	Natron	=	58,04	Natrium	+	19,95	-
190,93	Baryt	=	170,98	Baryum	+	19,95	-
71,04	Kalk	=	51,09	Calcium	+	19,95	-
51,55	Magnesia	=	31,60	Magnesium	+	19,95	-
278,25	Bleioxyd	=	258,30	Blei	+	19,95	-
100,41	Zinkoxyd	=	80,46	Zink	+	19,95	-
272,53	Quecksilberoxyd	=	252,58	Quecksilber	+	19,95	-

Ferner verbinden sich 100 Th. Salpetersäure mit:

87,13	Kali	=	72,36	Kalium	+	14,77	Sauerstoff,
57,73	Natron	=	42,96	Natrium	+	14,77	-
141,31	Baryt	=	126,54	Baryum	+	14,77	-
52,58	Kalk	=	37,81	Calcium	+	14,77	-
206,00	Bleioxyd	=	181,23	Blei	+	14,77	-

u. s. w.

Während also die Quantitäten der verschiedenen Basen, welche die nämliche Menge irgend einer Säure sättigen, sehr verschieden sind, so erstreckt sich diese Verschiedenheit nur auf die Menge ihres metallischen Radikals, *die Menge des Sauerstoffs ist unveränderlich.* Da das, was hier von der Schwefelsäure und Salpetersäure nachgewiesen wurde, für alle Säuren gilt, so ist es ein allgemeines und wichtiges Gesetz: *eine und dieselbe Menge einer Säure erfordert zur Sättigung von den verschiedenen Basen so viel, dafs in allen die Menge des Sauerstoffs gleich grofs ist.* 100 Th. Schwefelsäure verbinden sich mit sehr verschiedenen und unter sich durchaus nicht proportionalen Mengen von Kali, Natron, Baryt, Kalk, Bleioxyd u. s. w., aber stets mit so viel von ihnen, dafs darin 19,95 Th. Sauerstoff enthalten sind. Wenn sich 100 Th. Salpetersäure mit den Basen zu neutralen Salzen verbinden, so mufs jede dieser Basen 14,77 Th. Sauerstoff enthalten.

Diese Sauerstoffmenge der Basis in einem Salze steht nun zu der Sauerstoffmenge der Säure in einem einfachen Verhältnifs. Die letztere ist gewöhnlich ein Multiplum von jener, d. h. doppelt, drei-, vier-, fünfmal so grofs als letztere. Wenn sich z. B. 501,16 Th. Schwefelsäure mit Basen verbinden, so enthalten diese Basen stets 100 Th. Sauerstoff, während in 501,16 Th. Schwefelsäure 300 Th. Sauerstoff enthalten sind, oder wenn 100 Th. Schwefelsäure mit den Basen Salze bilden, so sind in der Basis 19,95 Th. Sauerstoff enthalten, während die Menge des Sauerstoffs in der Säure 59,85 Th. beträgt (100 Th. Schwefelsäure bestehen aus 40,15 Th. Schwefel und 59,85 Th. Sauerstoff). Aber 300 : 100 = 59,85 : 19,95 = 3 : 1, folglich enthält in allen neutralen schwefelsauren Salzen die Säure *dreimal* so viel Sauerstoff als die Basis.

Aehnlich ist es in den neutralen salpetersauren Salzen; 100 Th. Salpetersäure enthalten 73,85 Th. Sauerstoff, und jede Basis, mit der sich diese 100 Th. Salpetersäure verbinden, enthält genau $\frac{1}{5}$ dieser Menge, d. h. 14,77 Th. Sauerstoff. In allen neutralen salpetersauren Salzen enthält mithin die Säure fünfmal so viel Sauerstoff als die Basis.

Ebenso verbinden sich 100 Th. Kohlensäure mit so viel von irgend einer Basis zu einem neutralen Salze, dafs darin 36,17 Th. Sauerstoff enthalten sind. Da nun 100 Th. Kohlensäure 72,34 Th. Sauerstoff enthalten, und diese Zahl $= 2 \cdot 36{,}17$ ist, so steht in allen neutralen kohlensauren Salzen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure in dem Verhältnifs von 1 : 2.

100 Th. Oxalsäure enthalten 66,24 Th. Sauerstoff; die Quantität der verschiedenen Basen, welche davon zur Bildung neutraler Salze erfordert werden, enthält 22,08 Th., d. h. $\frac{1}{3}$ von 66,24 Th., Sauerstoff; mithin ist in diesen Salzen jenes Verhältnifs = 1 : 3.

Die sättigende Kraft einer gegebenen Säure hängt also von dem Sauerstoffgehalt der Basen ab; je mehr Sauerstoff eine Basis enthält, um so weniger wird von ihr zur Sättigung erforderlich sein, und umgekehrt. So bedürfen 100 Th. Schwefelsäure zur Sättigung vom Kali 117,71 Th., vom Natron dagegen nur 78 Th., weil das Natron eine an Sauerstoff reichere Basis ist als das Kali (es enthält nämlich 25,58 pC., das Kali dagegen nur 16,95 pC. Sauerstoff). Von Bleioxyd ist viel mehr, nämlich 278,25 Th. nöthig, weil dieses Oxyd nur wenig Sauerstoff (7,17 pC.) enthält.

Berzelius, welcher die Proportionalität des Sauerstoffs in der Säure und Basis eines Salzes zuerst hervorgehoben, und durch eine grofse Zahl höchst genauer Analysen fest begründet hat, nennt die Zahl, welche die Sauerstoffmenge der Basen bezeichnet, die sich mit 100 Th. einer wasserfreien Säure zu einem neutralen Salze verbinden, die Sättigungscapacität dieser Säure. Demgemäfs ist die Sättigungscapacität der Schwefelsäure = 19,95, die der Salpetersäure = 14,77, die der Kohlensäure = 36,17, die der Oxalsäure = 22,08, und wenn man sagt, die Sättigungscapacität der Essigsäure sei

15,547, so heifst dies: 100 Th. (wasserfreier) Essigsäure verbinden sich zur Bildung neutraler Salze mit so viel von jeder beliebigen Basis, dafs darin 15,547 Th. Sauerstoff enthalten sind. Da nun 100 Th. Essigsäure 46,642 Th. Sauerstoff enthalten, d. h. 3 • 15,547, so ist in allen neutralen essigsauren Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure dreimal so grofs wie der der Basis.

Eine jede Säure hat also für alle Basen dieselbe Sättigungscapacität. Diese Thatsache erklärt gleichfalls das von Wenzel zuerst beobachtete Gesetz der ungestörten Neutralität bei der Wechselzersetzung zweier neutralen Salze. Es bestehen nämlich:

218 schwefelsaures Kali aus 100 Schwefelsäure + 118 Kali
= 98,05 Kalium + 19,95 Sauerstoff.

327 salpetersaurer Baryt aus 136 Salpetersäure + 191 Baryt
= 171,05 Baryum + 19,95 Sauerstoff.

Sollen sich nun die 100 Th. Schwefelsäure anstatt mit Kali mit Baryt verbinden, so werden sie gerade so viel davon aufnehmen, dafs darin 19,95 Th. Sauerstoff enthalten sind, folglich 191 Th. Baryt. An die Stelle von 98,05 Kalium treten folglich 171,05 Baryum, und weiter geschieht eigentlich nichts. Da die Sättigungscapacität der Salpetersäure = 14,77 ist, d. h. da 100 Th. Salpetersäure sich mit so viel Baryt verbinden, dafs darin 14,77 Th. Sauerstoff enthalten sind, so werden 136 Th. Salpetersäure eine Quantität Baryt aufnehmen, welche 19,95 Sauerstoff enthält, nach der Proportion:

$$100 : 14,77 = 136 : x \quad x : 19,95.$$

Treten nun an die Stelle von 171,05 Baryum 98,05 Kalium, so mufs das sich bildende salpetersaure Kali neutral sein, da ja die Sauerstoffmenge der Basis ungeändert bleibt, und 136 Th. Salpetersäure 5 • 19,95 = 99,7 Sauerstoff enthalten. Auch hier findet also wie bei den früher erwähnten Metallsalzen eigentlich ein blofser Austausch von Kalium und Baryum, den Radikalen der Basen, statt.

Die constante Sättigungscapacität einer Säure in allen ihren neutralen Salzen macht es möglich, die Zusammensetzung von Basen aus der ihrer neutralen Salze zu berechnen. Wenn man z. B. weifs, dafs in dem neutralen schwefelsauren Eisen-

Sauerstoff enthalten; oder 100 Th. Eisenoxydul enthalten dann 22,77 Th. Sauerstoff und 77,23 Th. Eisen, nach der Proportion:

$$87,64 : 100 = 19,95 : x \quad x = 22,77.$$

Die Aequivalente.

An den Begriff einer jeden chemischen Verbindung knüpft sich nothwendig der Begriff von unveränderlicher Zusammensetzung, wie wir dies schon früher bei der Definition der chemischen Verbindungen angeführt haben. Dieser Satz ist ein Axiom in der Chemie geworden. Mag eine Verbindung unter noch so verschiedenen Umständen sich gebildet haben, durch direktes Zusammentreten ihrer Bestandtheile, oder durch Zersetzungsprozesse aus anderen Verbindungen, immer finden wir bei ihrer Analyse genau das nämliche Gewichtsverhältnifs zwischen ihren Bestandtheilen. Deswegen macht man auch nicht selten den umgekehrten Schlufs: Besitzt eine bei irgend einem chemischen Prozesse erhaltene Verbindung die Zusammensetzung einer bereits bekannten, so ist sie mit dieser identisch. Diese Folgerung wird dann besonders angewandt, wenn die physikalischen Eigenschaften nicht hinreichen, ihre Natur zu erkennen. Wenn man z. B. bei einer Untersuchung eine Flüssigkeit erhält, welche im Allgemeinen die Eigenschaften des Aethers besitzt, so darf man sie dennoch nicht ohne Weiteres für Aether halten, weil eine grofse Zahl von Verbindungen dem Aether in Hinsicht auf Geruch, Farbe, specifisches Gewicht, Siedepunkt u. s. w. so nahe kommen, dafs sie dadurch nicht von einander zu unterscheiden sind. Wird aber die erhaltene Substanz analysirt, und enthält sie die Elemente, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in dem nämlichen Gewichtsverhältnifs wie der Aether, so ist sie mit diesem identisch. Dieser Rückschlufs erleidet nur durch die Existenz isomerer Verbindungen, d. h. solcher, die bei gleicher Zusammensetzung abweichende Eigenschaften haben, eine Ausnahme, wie wir später ausführlich sehen werden.

Vergleicht man die Zusammensetzung von Verbindungen, in welchen der eine Bestandtheil derselbe ist, bei gleicher Menge dieses letzteren, so findet man, dafs die Quantitäten des anderen Bestandtheils sehr verschieden sind, und unter sich in keinem bestimmten, einfachen Verhältnifs zu einander stehen. Vergleicht man z. B. die Zusammensetzung der Oxyde, der Schwefel-, Chlor- und Jodverbindungen des Wasserstoffs und mehrerer Metalle, so verbinden sich:

	100 Th. Sauerstoff mit:	80 Th. Schwefel mit:	150 Th. Chlor mit:	225,6 Th. Jod [1]) mit:
Kalium	489,9	194,8	166,0	69,95
Natrium	290,9	115,6	98,6	41,5
Baryum	856,8	340,7	290,4	122,4
Blei	1294,5	514,8	438,7	184,9
Kupfer	395,7	157,3	134,3	56,5
Eisen	339,2	134,9	114,9	48,4
Wasserstoff	12,48	4,96	4,23	1,78

Die Zahlen in jeder einzelnen Reihe stehen, wie man leicht finden wird, unter sich in keinem einfachen Verhältnifs, und wenn ein solches zuweilen vorzukommen scheint, so ist es ganz zufällig, und ohne Correction jener Zahlen doch nicht genau. So ersehen wir aus der ersten Reihe, dafs 100 Th. Sauerstoff sich mit 12,48 Th. Wasserstoff (zu Wasser) und mit 489,9 Th. Kalium (zu Kali) verbinden. Beide Zahlen stehen zu einander in dem Verhältnifs von 1 : 39,2. Ebenso verhalten sich die Gewichtsmengen von Eisen und Blei, welche sich mit einer und derselben Menge Sauerstoff verbinden, wie die Zahlen 339,2 : 1294,5 = 1 : 3,81. Zwischen Natrium und Baryum scheint dies Verhältnifs auf den ersten Blick = 1 : 3 zu sein; bei genauerer Betrachtung bestätigt es sich indessen nicht, so einfach es sein würde; denn 290,9 : 856,8 = 1 : 2,9.

Betrachtet man aber die verschiedenen Reihen gleichzeitig, so gewahrt man eine sehr überraschende und merkwür-

1) Diese Mengen von Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Jod sind ganz willkürlich gewählt.

dige Beziehung. Es verhalten sich nämlich die Zahlen der einen Reihe genau wie die entsprechenden der anderen.

Wählen wir z. B. nur zwei von den angeführten Substanzen, Wasserstoff und Kalium, so verhalten sich ihre Gewichte in der

ersten	Reihe	= 12,5 : 489,9	d. h.	= 1 : 39,....
zweiten	-	= 4,9 : 189,8	- -	= 1 : 39,....
dritten	-	= 4,2 : 166,0	- -	= 1 : 39,....
vierten	-	= 1,8 : 69,9	- -	= 1 : 39,....

Wenn sich also Wasserstoff und Kalium mit irgend einem dritten Körper verbinden, so nimmt derselbe stets nahe 39mal so viel von Kalium, dem Gewichte nach, auf, als vom Wasserstoff, und es sind jene Zahlen unter sich proportional, d. h. es ist 12,5 : 489,9 = 4,9 : 189,8 = 4,2 : 166,0 = 1,8 : 69,9. In gleicher Art verhalten sich alle übrigen Stoffe. Vergleichen wir die Zahlen für Kupfer und Eisen, so findet sich zwischen ihnen in allen vier Reihen das nämliche Verhältniſs; es ist 395,7 : 339,2 = 157,3 : 134,9 = 134,3 : 114,9 = 56,5 : 48,4 u. s. w.

Diese Thatsache ist ein allgemeines Gesetz, welches sich so ausdrücken läſst: Das Gewichtsverhältniſs, in welchem sich zwei Körper mit einer und derselben Menge eines dritten verbinden, bleibt auch für ihre Verbindungen mit einer und derselben Menge irgend eines anderen das nämliche. Wenn ein gegebenes Gewicht Sauerstoff vom Kalium stets eine 39mal gröſsere Menge wie vom Wasserstoff aufnimmt, so verbindet sich gleichfalls eine gegebene Menge Schwefel, Chlor, Jod, oder sonst eines elektronegativen Elements stets und ohne Ausnahme mit einer 39mal gröſseren Menge Kalium als Wasserstoff.

Wir haben in den oben aufgestellten Reihen angegeben, wie viel von Kalium, Natrium, Baryum u. s. w. sich mit 100 Th. Sauerstoff, mit 80 Th. Schwefel, mit 150 Th. Chlor, mit 225,6 Th. Jod verbinden. Es ist klar, daſs wir anstatt dieser Zahlen beliebig andere hätten wählen können; die Gewichtsmengen der elektropositiven Stoffe würden sich zwar geändert haben, aber ihr Verhältniſs zu einander würde geblieben

sein, auch wenn wir z. B. berechnet hätten, wie viel von ihnen sich mit 99 Th. Sauerstoff, mit 100 Th. Schwefel, mit 10 Th. Chlor, mit 11 Th. Jod oder irgend anderen Mengen verbindet.

Aus der ersten Reihe ergiebt sich, dafs 100 Th. Sauerstoff sich mit 489,9 Th. Kalium, mit 290,9 Th. Natrium u. s. w. verbinden. Untersuchen wir nun einmal, wie viel Schwefel, Chlor, Jod sich mit diesen 489,9 Th. Kalium u. s. w. verbinden. Diese Berechnung ist sehr einfach. Um zu wissen, wie viel Schwefel sich mit 489,9 Th. Kalium vereinigt, so setzen wir die Proportion

$$194{,}8 : 80 = 489{,}9 : x,$$

d. h. 194,8 Th. Kalium verhalten sich zu 80 Th. Schwefel, mit welchen sie sich verbinden, wie 489,9 Th. Kalium zu der sich damit verbindenden gesuchten Menge Schwefel. Die Rechnung zeigt, dafs $x = 201, \ldots$ Th. ist.

Ebenso verbinden sich 489,9 Th. Kalium mit 442,.... Th. Chlor, denn es ist:

$$166{,}0 : 150 = 489{,}9 : x \quad x = 442, \ldots$$

Ferner verbinden sich 489,9 Th. Kalium mit 1579,.... Th. Jod, denn es ist:

$$69{,}95 : 225{,}6 = 489{,}9 : x \quad x = 1579, \ldots$$

Also mit 489,9 Th. Kalium verbinden sich 100 Th. Sauerstoff, 201 Th. Schwefel, 442 Th. Chlor, 1579 Th. Jod.

Ganz dasselbe Resultat erhält man, wenn man anstatt des Kaliums irgend einen anderen Stoff der ersten Reihe wählt. So z. B. Eisen. 339,2 Th. Eisen nehmen 100 Th. Sauerstoff auf, oder anstatt dessen 201 Th. Schwefel, oder 442 Th. Chlor, oder 1579 Th. Jod; denn man hat immer die Proportionen:

134,9 Eisen :	80	Schwefel	= 339,2	Eisen : x	x :	201,....
114,9 Eisen :	150	Chlor	= 339,2	Eisen : x	x :	442,....
48,4 Eisen :	225,6	Jod	= 339,2	Eisen : x	x :	1579,....

Oder wählen wir den Wasserstoff:

4,96 Wasserst. :	80	Schwefel	= 12,48	Wasserst. : x	x :	201,....
4,23 Wasserst. :	150	Chlor	= 12,48	Wasserst. : x	x :	442,....
1,782 Wasserst. :	225,6	Jod	= 12,48	Wasserst. : x	x :	1579,....

Stellen wir dieses Resultat übersichtlich zusammen, so ent-

489,9	Kalium	verbinden sich mit	100	Sauerstoff
290,9	Natrium		201	Schwefel
856,8	Baryum		442	Chlor
1294,5	Blei		1579	Jod.
395,7	Kupfer			
339,2	Eisen			
12,48	Wasserstoff			

Es leuchtet ein, daſs die absolute Gröſse dieser Zahlen davon abhängig ist, daſs wir vom Sauerstoff 100 Th. genommen haben. Wir hätten eben so gut jedes andere Gewicht dieses Körpers zum Grunde legen können, alle übrigen Zahlen würden sich dann freilich ändern, aber nicht ihr gegenseitiges Verhältniſs zu einander, worauf es hier und überall allein ankommt.

Die beiden so eben aufgestellten Reihen, welche man natürlich auf alle einfachen Körper ausdehnen kann, gewähren ein leichtes Mittel, die Zusammensetzung der Verbindungen erster Ordnung sogleich daraus abzulesen, und sie auf jede beliebige Gewichtsmenge, z. B. auf 100 Th., wie dies gewöhnlich geschieht, zu berechnen. So z. B. bestehen 1869,9 Th. Jodnatrium aus 290,9 Th. Natrium und 1579 Th. Jod; 100 Th. dieses Salzes enthalten demnach 15,5 Th. Natrium und 84,5 Th. Jod, denn es ist:

1869,9 Jodnatrium : 290,9 Natrium = 100 Jodnatrium : x
x = 15,5

und

1869,9 Jodnatrium : 1579 Jod = 100 Jodnatrium : x
x = 84,5.

Ebenso die Zusammensetzung des Wassers. Denn 12,48 Wasserstoff + 100 Sauerstoff bilden 112,48 Wasser, und

$$112{,}48 : 12{,}48 = 100 : x \quad x = 11{,}0$$
$$112{,}48 : 100 = 100 : x \quad x = 89{,}0.$$

Also bestehen 100 Th. Wasser aus 11 Th. Wasserstoff und 89 Th. Sauerstoff.

Eine genauere Betrachtung lehrt, dafs diese Reihen für die einfachen Stoffe das sind, was Richter's Neutralitätsreihen (S. 118.) für die Basen und Säuren sind. Dafs diese letzteren in einer viel früheren Zeit aufgestellt wurden, hat seinen Grund darin, dafs damals die zusammengesetzte Natur der Alkalien und Erden noch unbekannt war.

Wenn sich 489,9 Th. Kalium mit Sauerstoff verbinden, so nehmen sie davon 100 Th. auf; verbindet sich aber dieselbe Menge Kalium mit Schwefel, so sind davon 201 Th. erforderlich. Mithin können diese 201 Th. Schwefel jene 100 Th. Sauerstoff in Verbindungen des Kaliums ersetzen. Verwandeln sich 489,9 + 100 = 589,9 Th. Kali bei irgend einem chemischen Prozesse in Schwefelkalium, so treten 201 Th. Schwefel an die Stelle von 100 Th. Sauerstoff, welche ausgeschieden werden, und man erhält 489,9 + 201 = 690,9 Th. Schwefelkalium. Ferner werden 100 Th. Sauerstoff ersetzt durch 442 Th. Chlor, indem 489,9 + 100 = 589,9 Th. Kali sich in 489,9 + 442 = 931,9 Th. Chlorkalium verwandeln. Wird das Chlor des Chlorkaliums durch Jod ersetzt, so gehen an der Stelle von 442 Th. des ersteren 1579 Th. des letzteren in die Verbindung ein, und aus 489,9 + 442 = 931,9 Th. Chlorkalium entstehen 489,9 + 1579 = 2068,9 Th. Jodkalium, unter Abscheidung jener 442 Th. Chlor.

Was vom Kalium gilt, das gilt von jedem der übrigen elektropositiven Stoffe. Wenn z. B. der Sauerstoff im Wasser nach einander durch Schwefel, Chlor oder Jod ausgetrieben wird, so entstehen aus 12,48 + 100 = 112,48 Th. Wasser 12,48 + 201 = 213,48 Th. Schwefelwasserstoff, 12,48 + 442 = 454,48 Th. Chlorwasserstoff oder 12,48 + 1579 = 1591,48 Th. Jodwasserstoff.

100 Th. Sauerstoff, 201 Th. Schwefel, 442 Th. Chlor, 1579 Th. Jod sind also diejenigen Quantitäten, in welchen sich diese Stoffe, wenn sie sich mit einer und derselben Menge eines elektropositiven Körpers vereinigen, einander ersetzen können. Es sind Aequivalente von Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Jod.

Aber nicht blos diese elektronegativen Stoffe sind in den

dabeistehenden Quantitäten Aequivalente für die angezeigten Quantitäten der elektropositiven, sondern alle sind gegenseitig Aequivalente.

So sind 339,2 Th. Eisen und 395,7 Th. Kupfer Aequivalente, d. h. wenn irgendwo Kupfer aus einer Verbindung abgeschieden wird, und Eisen dafür eintritt, so nehmen 339,2 Th. Eisen die Stelle von 395,7 Th. Kupfer ein, welche sich ausscheiden. Wir haben dies schon früher angeführt (S. 119.). Wenn man in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd metallisches Eisen legt, so tritt Eisen an die Stelle des Kupfers, und es entsteht schwefelsaures Eisenoxydul. Aus 996,86 Th. schwefelsaurem Kupferoxyd entstehen 940,37 Th. schwefelsaures Eisenoxydul unter Abscheidung von 395,7 Th. Kupfer. Denn

996,86 schwefels. Kupferoxyd = 501,16 Schwefelsäure + 495,7 Kupferoxyd = 395,7 Kupfer + 100 Sauerstoff.
940,37 schwefels. Eisenoxydul = 501,16 Schwefelsäure + 439,21 Eisenoxydul = 339,21 Eisen + 100 Sauerstoff.

Wird Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirt, so tritt Wasserstoff an die Stelle des Kupfers, und zwar 12,48 Th. von jenem an die Stelle von 395,7 Th. von diesem; z. B.

495,7 Kupferoxyd = 395,7 Kupfer + 100 Sauerstoff geben 12,48 Wasserstoff + 100 Sauerstoff = 112,48 Wasser, unter Abscheidung von 395,7 metallischem reducirtem Kupfer.

Ein Aequivalent eines Körpers ist also diejenige Gewichtsmenge, in welcher er andere Körper in chemischen Verbindungen ersetzt[1]). Eine Aequivalententafel nennt man eine Zusammenstellung aller Körper mit Beifügung der Gewichtsmengen, in denen sie einander in Verbindungen ersetzen.

Gleichwie nun die gewöhnlichen Aequivalententafeln die Aequivalente der einfachen Stoffe enthalten, so geben Richter's Neutralitätsreihen (S. 118.) die Aequivalente der Säuren und Basen. 589,92 Th. Kali, 390,9 Th. Natron, 956,88

1) Statt Aequivalent sagt man auch zuweilen Proportion oder Mischungsgewicht, welches letztere nicht ganz passend ist, weil Mischungen den chemischen Verbindungen gegenüberstehen.

Th. Baryt, 356,02 Th. Kalk, 642,33 Th. Thonerde, 439,21 Th. Eisenoxydul, 1394,5 Th. Bleioxyd u. s. w. sind Aequivalente unter sich; und ebenso sind 501,16 Th. Schwefelsäure, 276,44 Th. Kohlensäure, 677,04 Th. Salpetersäure unter sich Aequivalente dieser Säuren, und beide Klassen von Verbindungen sind es gegenseitig nicht minder.

Wenn schwefelsaures Kali durch salpetersauren Baryt zerlegt wird (unser früheres Beispiel), so tritt ein Aequivalent Baryt an die Stelle eines Aequivalents Kali, und ein Aequivalent Schwefelsäure an die Stelle eines Aequivalents Salpetersäure, d. h. wenn 589,92 + 501,16 = 1091,08 Th. schwefelsaures Kali mit 956,88 + 677,04 = 1633,92 Th. salpetersaurem Baryt zusammentreffen, so treten die 956,88 Baryt des letzteren Salzes an die Stelle von 589,92 Kali im ersteren, und die 501,16 Schwefelsäure des schwefelsauren Kalis an die Stelle der 677,04 Salpetersäure des salpetersauren Baryts, so dafs 956,88 + 501,16 = 1458,04 schwefelsaurer Baryt und 589,92 + 677,04 = 1266,96 salpetersaures Kali entstehen.

Aequivalente von Salzen sind diejenigen Mengen, in welchen sie einander vollständig zerlegen, oder in welchen sie bei gegenseitigen Zerlegungen gebildet werden. So sind 1091,08 Th. schwefelsaures Kali und 1633,92 Th. salpetersaurer Baryt gegenseitig Aequivalente, sowie andererseits 1266,96 Th. salpetersaures Kali und 1458,04 Th. schwefelsaurer Baryt.

Wir können nun also das Aequivalent eines jeden Körpers durch eine Zahl bezeichnen. Allein wir dürfen nicht vergessen, dafs alle diese Zahlen keine absolute, sondern nur relative Gröfsen sind, dafs ihre absolute Gröfse etwas ganz Willkürliches ist, und nur ihr Verhältnifs zu einander das Wesentliche an der Sache sein kann.

Beim Sauerstoff steht z. B. die Zahl 100. Es ist aber durchaus nicht nöthig, das Aequivalent des Sauerstoffs = 100 zu setzen, wir können es auch = 1 nehmen; alsdann müssen wir alle übrigen Aequivalente durch 100 dividiren, sowie diese Division durch die Zahl 2 geschehen mufs, wenn es uns beliebte, das Aequivalent des Sauerstoffs = 50 zu nehmen. Solche Annahmen sind ganz gleichgültig, denn sie ändern nur den absoluten, nicht den relativen Werth der übrigen Aequiva-

dungen durch denselben ersetzt werden, so dürfen wir nur alle obigen Aequivalente durch 12,48 dividiren. So z. B. beim Kalium, wo $\frac{489,9}{12,48} = 39,2$, beim Sauerstoff, wo $\frac{100}{12,48} = 8,01$ ist. In diesem Falle würde die Aequivalententafel folgende sein:

Kalium	39,2	Sauerstoff	8,0
Natrium	23,3	Schwefel	16,1
Baryum	68,5	Chlor	35,4
Blei	103,5	Jod	126,3
Kupfer	31,6		
Eisen	27,1		
Wasserstoff	1,0		

Es ist also ganz gleichgültig, von welchem Körper man ausgeht, und es ist ebenso gleichgültig, wie grofs man das Aequivalent dieses Körpers annimmt, wenn man nur immer bei der einmal gemachten Annahme stehen bleibt.

Da es indessen zu vielfachen Irrthümern und Weitläuftigkeiten Anlafs geben würde, wenn jeder Chemiker von einem anderen Körper und von einer anderen Menge desselben ausginge, um die Aequivalente der übrigen danach festzusetzen, so haben die Chemiker in dieser Beziehung eine Uebereinkunft getroffen. Insbesondere hat man, nach dem Vorschlag von Berzelius, den Sauerstoff zum Grunde gelegt, weil dieser Körper so zahlreiche Verbindungen eingeht, und sein Aequivalent = 100 gesetzt. Ihm ist man ziemlich allgemein gefolgt, und wir haben deswegen in dem mitgetheilten Bruchstück einer Aequivalentenreihe dies gleichfalls gethan. Einige Chemiker indessen gehen von dem Wasserstoff aus, und setzen das Aequivalent desselben = 1, so dafs die zuletzt mitgetheilte Tafel die Aequivalente dieser Chemiker darstellt. Obgleich die Zahlen hier viel kleiner und daher beim Rechnen viel bequemer sind, als im ersten Fall, so ist diese Wahl doch unzweckmäfsig, weil das Aequivalent des

Wasserstoffs wegen seiner Kleinheit nicht so scharf bestimmt werden kann als das des Sauerstoffs, und weil ferner die aus der Unvollkommenheit selbst der besten Versuche (aus denen die Aequivalente abgeleitet sind) entspringenden Differenzen bei kleinen Zahlen erst in die entfernteren Decimalstellen fallen, so daſs man doch die ersten Stellen bei allen einigermaſsen genauen Rechnungen zu Hülfe nehmen muſs.

Wenn wir also irgendwo die Angabe finden, das Aequivalent des Kaliums sei =489,92, oder das des Eisens sei =339,21, so haben wir stets in Gedanken zu ergänzen: wenn des Aequivalent des Sauerstoffs =100 ist.

Das wichtigste Resultat, zu welchem alle diese Erfahrungen leiten, ist nun das, daſs sich die Körper nur nach Aequivalenten mit einander verbinden, so daſs man auch sagen kann: die Aequivalente sind diejenigen Gewichtsmengen, nach welchen sich die Körper mit einander verbinden; denn das unter allen Umständen constante Gewichtsverhältniſs der Bestandtheile aller chemischen Verbindungen ist ihr vorzüglichstes Kriterium. Eben deswegen ist aber das Gesetz der Aequivalente oder das Gesetz der bestimmten Proportionen ein Hauptpfeiler für das ganze Gebäude der Chemie.

Es bedarf wohl kaum der Erinnerung, daſs das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers gleich der Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile sei. Das Aequivalent des Kaliums ist =489,92 und das des Sauerstoffs =100, folglich ist das Aequivalent des Kalis =589,92. Das Aequivalent des Wasserstoffs ist =12,48; das des Chlors =442,65; folglich ist das Aequivalent des Chlorwasserstoffs =455,13 u. s. w.

Bestimmung der Aequivalente durch Versuche.

Alle Aequivalente werden durch Versuche bestimmt, oder nach solchen berechnet. Da wir später, bei Gelegenheit der Atomgewichte, auf diesen Gegenstand zurückkommen, so mögen hier einige Andeutungen genügen.

Da das Aequivalent eines Körpers diejenige Menge ist, in welcher er einen anderen ersetzt, so braucht man nur diese

Menge durch einen Versuch zu bestimmen. Gesetzt, es sei das Aequivalent des Kupfers zu ermitteln, d. h. diejenige Menge, welche sich mit 100 Th. Sauerstoff verbindet, und welche bestimmte Gewichtsmengen anderer Körper aus ihrer Verbindung mit 100 Th. Sauerstoff ausscheidet. Dies kann auf mehrfache Art geschehen.

1) Durch Reduktion des Kupferoxyds. Wenn wir 495,7 Gran Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reduciren, so bildet sich Wasser, und es bleiben 395,7 Gran metallisches Kupfer zurück. Es waren also 100 Gran Sauerstoff im Kupferoxyd mit 395,7 Gran Kupfer verbunden, und diese letztere Zahl ist das Aequivalent des Kupfers.

2) Indem man, ausgehend von der Erfahrung, dafs 100 Th. Sauerstoff sich mit 339,21 Th. Eisen verbinden, untersucht, wie viel metallisches Kupfer aus einem Kupferoxydsalze durch 339,21 Th. metallisches Eisen abgeschieden werden. Man findet, dafs dies 395,7 Th. sind, welche also durch 339,21 Th. Eisen in ihrer Verbindung mit 100 Th. ersetzt werden, welche also das Aequivalent des Kupfers bezeichnen, natürlich hier wie vorher unter der Voraussetzung, dafs das Aequivalent des Sauerstoffs =100 sei [1]).

Da indessen alle Versuche, auch wenn sie noch so genau ausgeführt werden, doch niemals mathematisch genau sind, und selten zwei Aequivalentbestimmungen, mit denselben Substanzen, unter gleichen Umständen und mit gleicher Sorgfalt ausgeführt, Zahlen geben, welche noch in der dritten Decimalstelle übereinstimmen, sondern oft schon in der ersten um 1 differiren, so ergiebt sich daraus, dafs die Aequivalentzahlen nicht absolut richtig sind, sondern dafs sie nur Annäherungen an die Wahrheit darstellen, mehr oder minder vollkommen, je nachdem die zu ihrer Bestimmung dienenden Methoden eine gröfsere oder geringere Genauigkeit zulassen. (Vgl. den späteren Abschnitt über die Bestimmung der Atomgewichte.)

1) In wiefern diese Folgerungen gültig sind, wird später bei den multiplen Proportionen und bei der Bestimmung der Atomgewichte klar werden.

Das elektrolytische Gesetz.

Auch durch die Einwirkung elektrischer Ströme auf chemische Verbindungen lernen wir die Bedeutung und das Wesen der Aequivalente näher kennen, wie Faraday in neuester Zeit durch seine schönen Untersuchungen gezeigt hat.

Wenn man aus Platin und amalgamirtem Zink eine Kette bildet, und beide Metalle in verdünnte Schwefelsäure eintauchen läfst, so entwickelt sich am Platin Wasserstoffgas, während der Sauerstoff des zerlegten Wassers an das Zink tritt, und Zinkoxyd bildet, welches sich als schwefelsaures Zinkoxyd auflöst. Vergleicht man nun die in einer gegebenen Zeit entwickelte Quantität von Wasserstoffgas, aus deren Volum sich ihr Gewicht leicht berechnen läfst, mit dem Gewichtsverlust, den das Zink erlitten hat, d. h. mit der aufgelösten Quantität Zink, so findet man, dafs beide Gröfsen sich wie die Aequivalente von Wasserstoff und Zink zu einander verhalten.

Der Boden eines Glascylinders wird durch einen porösen Körper, z. B. durch Ochsenblase, gebildet, dies Gefäfs hierauf mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, und sodann in ein anderes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gefülltes Gefäfs eingehängt. Alsdann taucht man in die Säure eine Zinkplatte, in die Kupferauflösung eine Kupferplatte, und setzt beide Metalle aufserhalb der Flüssigkeiten in leitende Verbindung. Hierdurch entsteht ein elektrischer Strom; Zink löst sich in der Schwefelsäure auf, und an der Kupferplatte schlägt sich Kupfer metallisch nieder. Die aufgelöste Menge Zink verhält sich nun zu der niedergeschlagenen Menge Kupfer wie das Aequivalent des Zinks zu dem des Kupfers, d. h. wie die Zahlen 403,23 und 395,7.

In allen Fällen ist die Quantität der abgeschiedenen Stoffe der Menge der dazu erforderlichen Elektricität proportional.

Diese Erfahrungen führen zu dem Schlufs, dafs die Körper in dem Gewichtsverhältnifs ihrer Aequivalente eine gleiche Menge der einen oder der anderen Elektricität enthalten, je nachdem sie elektropositiv (wie in den angeführten Beispielen) oder elektronegativ sind.

Wenn nun der elektrochemischen Theorie gemäfs die Ver-

bindung zweier Körper dann erfolgt, wenn die entgegengesetzte elektrische Polarität ihrer kleinsten Theilchen in einem gewissen Verhältniſs zu einander steht, so kann man aus der Thatsache, daſs bei der Zersetzung chemischer Verbindungen durch elektrische Ströme äquivalente Mengen der Stoffe frei werden, den Schluſs herleiten, daſs jenes Verhältniſs eintritt, sobald die Stoffe in dem Gewichtsverhältniſs ihrer Aequivalente vorhanden sind.

Die multiplen Proportionen.

Aus der Verbindung zweier Körper entstehen oft mehrere chemische Verbindungen, indem sich beide in mehreren Verhältnissen mit einander vereinigen. So giebt es verschiedene Oxydations- und Schwefelungsstufen desselben Radikals, saure und basische Salze u. s. w. Dieser Erscheinung haben wir früher schon mehrfach gedacht, ohne jedoch ihre Gesetze ausführlich zu entwickeln.

Berthollet, dessen höchst scharfsinnige Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft wir gleichfalls kennen gelernt haben, sah sich in Folge allgemeiner Ideen über die chemische Anziehung auch zu der Vorstellung veranlaſst, daſs sich zwei Körper in unzähligen Verhältnissen mit einander verbinden können, und wenn die Erfahrung dies nicht immer bestätige, dann äuſsere Umstände, die Einwirkung fremder Kräfte, Cohäsion, Expansion u. s. w. die Ursache seien, daſs diese Verhältnisse nicht so zahlreich sind, wie sie es auſserdem sein würden. Dieser Ansicht gemäſs glaubte Berthollet z. B., daſs die Metalle sich mit Sauerstoff und mit Schwefel in sehr vielen Verhältnissen verbinden, und er suchte selbst durch Versuche diese Behauptung zu erweisen.

Berthollet fand indessen einen entschiedenen Gegner an Proust, einem französischen, in Madrid lebenden Chemiker, welcher behauptete: die Metalle verbinden sich mit Sauerstoff und Schwefel nur in wenigen constanten Verhältnissen; alle übrigen angeblichen Oxydations- und Schwefelungsstufen sind nichts als Gemenge von jenen in den verschiedensten Verhältnissen, keineswegs aber chemische Verbindungen. Der

Streit dieser beiden berühmten Gegner wurde mit grofser Lebhaftigkeit, nichtsdestoweniger jedoch in einem gemäfsigten und der Wissenschaft würdigen Tone, frei von aller persönlichen Polemik, geführt, und das Resultat war, dafs Proust's Behauptung den Sieg davontrug, weil sie sich auf richtigen und genauen Versuchen stützte, wiewohl sich Berthollet im ganzen Verlauf dieser Discussionen mit einem Scharfsinn vertheidigte, der ohne die genaueste Kenntnifs der Details jener Versuche den Leser fast zwingt, seiner Ansicht beizupflichten.

Berthollet hatte nämlich zu seinen Versuchen unglücklicherweise Verbindungen gewählt, welche häufig mit anderen so innig gemengt erhalten werden, dafs man sie leicht für selbstständige ansehen könnte. Obwohl wir jetzt mit grofser Bestimmtheit wissen, dafs es nur zwei basische Oxyde vom Eisen giebt, so verbinden sich diese beiden nicht allein chemisch zu Eisenoxydoxydul (vielleicht in mehreren Verhältnissen), sondern diese Doppelverbindung wird auch oft gemengt mit dem Oxydul oder Oxyd des Eisens erhalten, so dafs der Sauerstoffgehalt bei verschiedenen Versuchen jedesmal verschieden gefunden werden kann. Analoge Erscheinungen bieten viele Salze dar, welche sich schon durch Wasser leicht zersetzen. Wäscht man z. B. ein borsaures Erd- oder Metallsalz mit Wasser aus, so wird es zersetzt, Borsäure fortgeführt, und es entsteht ein Gemenge des Salzes mit einer geringeren oder gröfseren Menge Basis, je nach dem Grade des Aussüfsens, so dafs man bei der Analyse, wenn sie zu verschiedenen Zeiten angestellt wird, stets eine andere und zwar im Verlaufe der Operation abnehmende Quantität Säure und zunehmende Quantität Basis findet. Es ist aber klar, dafs man in solchem Fall keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge mehrerer untersuchte. Körper dieser Art sind zu analytischen Bestimmungen nicht brauchbar.

Proust gebührt insbesondere das Verdienst, zuerst gezeigt zu haben, dafs sich zwei Oxyde oder Schwefelungsstufen desselben Metalls unter einander verbinden können, dafs diese Verbindungen keine neuen Oxydations- oder Schwefelungsstufen des Metalls sind. Seine Versuche über diese Gegenstände, welche dem Streite mit Berthollet ihre Entste-

Oxyde und Schwefelmetalle, welche er auf wenige feste Verbindungsstufen reducirt hatte, das Gesetz der multiplen Proportionen entdeckt haben, d. h. er müfste nothwendig bemerkt haben, dafs die Quantitäten des Sauerstoffs oder Schwefels in den verschiedenen Verbindungen eines Metalls bei gleicher Menge des letzteren in einem ganz einfachen Gewichtsverhältnifs zu einander stehen. Und dennoch entging ihm dieses wichtige Gesetz. Mit Recht fragen wir nach der Ursache, und finden sie in einem sehr geringfügigen Umstande, darin nämlich, dafs er die Zusammensetzung solcher Verbindungen stets auf ein constantes Gewicht derselben, gewöhnlich auf 100 Th., bezog, und niemals versuchte, sie auf das eines der Bestandtheile zu berechnen.

So hatte er z. B. gefunden, dafs

100 Th. Zinnoxydul aus 88,03 Th. Zinn + 11,97 Th. Sauerstoff
100 Th. Zinnoxyd aus 78,62 Th. Zinn + 21,38 Th. Sauerstoff

bestehen.

Diesen Zahlen sieht man es freilich nicht an, dafs Zinn und Sauerstoff in beiden Oxyden in einem ganz einfachen Gewichtsverhältnifs zu einander stehen, denn sie zeigen ein solches nicht. Berechnen wir indessen ihre Zusammensetzung so, dafs wir z. B. suchen, wieviel Sauerstoff sich mit 100 Th. Zinn, oder wieviel Zinn sich mit 100 Th. Sauerstoff, oder sonst einer anderen, aber bei beiden gleichen Menge, verbindet, so finden wir, dafs im

Zinnoxydul 100 Th. Zinn + 13,6 Th. Sauerstoff
Zinnoxyd 100 Th. Zinn + 27,2 Th. Sauerstoff

enthalten sind, oder im

Zinnoxydul 735,4 Th. Zinn + 100 Th. Sauerstoff
Zinnoxyd 367,7 Th. Zinn + 100 Th. Sauerstoff

enthalten sind, weil wir die Proportionen haben:

88,03 Zinn : 11,97 Sauerstoff = 100 Zinn : x x = 13,6
78,62 - : 21,38 - = 100 - : x x = 27,2

11,97 Sauerstoff : 88,03 Zinn = 100 Sauerstoff : x x = 735,4
21,38 - : 78,62 - = 100 - : x x = 367,7

13,6 ist aber genau die Hälfte von 27,2, und 735,4 genau das Doppelte von 367,7, so dafs in beiden Oxyden die Menge des Sauerstoffs sich bei gleicher Menge Metall = 1 : 2, und die des Metalls bei gleicher Menge Sauerstoff = 2 : 1 verhält. Alle übrigen Oxyde und Schwefelmetalle zeigen ähnliche einfache Verhältnisse.

Es war einem englischen Chemiker, J. Dalton in Manchester, aufbehalten, das wichtige Gesetz der multiplen Proportionen zu entdecken. Dalton fand es nicht sowohl in Folge eigener Versuche, sondern nur, indem er die von Proust und anderen Chemikern gefundene Zusammensetzung je zweier oder mehrerer Stoffe, welche einen gemeinschaftlichen Bestandtheil haben, berechnete, so wie wir es zuvor gethan haben. Dieses Gesetz der multiplen Proportionen, welches gleichfalls zu den wichtigsten der ganzen Chemie gehört, läfst sich nun folgendermafsen ausdrücken:

Wenn zwei Körper mit einander mehrere Verbindungen eingehen, so steht bei gleicher Menge des einen Bestandtheils die Menge des anderen in ihnen in einem einfachen Verhältnifs. Die letztere ist nämlich in den höheren Verbindungsstufen ein Vielfaches (ein Multiplum) nach einer ganzen Zahl oder einfachen Bruchtheilen von der Menge dieses Bestandtheils in der niedrigsten Verbindungsstufe; sie ist $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 4, 5, 6mal so grofs als letztere. Wir können daher das Gesetz der multiplen Proportionen auch so aussprechen. Wenn sich ein Körper *A* in mehreren Verhältnissen mit einem Körper *B* verbindet, so bestehen die Verbindungen aus $1A + 1B$, $1A + 1\frac{1}{2}B$, $1A + 2B$, $1A + 2\frac{1}{2}B$, $1A + 3B$ u. s. w.

Erläutern wir dies durch einige Beispiele.

Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich mit einander in vier Verhältnissen, nämlich:

177 Stickstoff	+ 100 Sauerstoff	=	Stickstoffoxydul
	+ 200 -	=	Stickstoffoxyd
	+ 300 -	=	Salpetrige Säure
	+ 500 -	=	Salpetersäure

Hier stehen bei gleicher Menge des einen Bestandtheils die Mengen des anderen im Verhältnifs von 1:2:3:5.

Die Oxydationsstufen des Schwefels zeigen folgendes Verhältnifs:

201,16 Schwefel	+ 100	Sauerstoff	= Unterschweflige Säure
	+ 200	-	= Schweflige Säure
	+ 250	-	= Unterschwefelsäure
	+ 300	-	= Schwefelsäure.

Also das Verhältnifs $=1:2:2\frac{1}{2}:3$.

Die Oxyde des Mangans bilden folgendes:

345,9 Mangan	+ 100	Sauerstoff	= Manganoxydul
	+ 150	-	= Manganoxyd
	+ 200	-	= Mangansuperoxyd
	+ 300	-	= Mangansäure
	+ 350	-	= Uebermangansäure.

In diesem Fall haben wir die Proportion $=1:1\frac{1}{2}:2:3:3\frac{1}{2}$.

Die Schwefelungsstufen des Kaliums sind folgendermafsen zusammengesetzt:

489,9 Kalium	+ 201,16	Schwefel	= Kaliumsulfuret
	+ 402,32	-	= Kaliumbisulfuret
	+ 603,48	-	= Kaliumtrisulfuret
	+ 804,64	-	= Kaliumquadrisulfuret
	+ 1005,80	-	= Kaliumquinquesulfuret

In ihnen liegt also das ganz einfach fortschreitende Verhältnifs von 1:2:3:4:5.

Dalton blieb aber hierbei nicht stehen. Er erkannte sogleich, dafs das, was für die Verbindungen einfacher Körper gilt, auch für die zusammengesetzter gelten müsse. Wenn sich z. B. ein Oxyd mit einem anderen, ein Schwefelmetall mit einem anderen, also eine Säure mit einer Basis in mehreren Verhältnissen (Sättigungsgraden) verbindet, so nimmt auch hier die Menge des einen Bestandtheils bei gleicher Menge des anderen, in einem einfachen Verhältnisse zu. Wir haben dies schon früher bei der Betrachtung der verschiedenen Sättigungsgrade vorläufig angeführt. Saure Salze enthalten $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4mal soviel Säure als neutrale (d. h. bei gleicher Menge Basis), und basische enthalten $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4mal soviel Basis als neutrale (d. h. bei gleicher Menge Säure).

In der ersten Zeit, als dieses Gesetz durch Dalton's Scharfsinn aufgestellt worden war, bedurfte es der Beweise, was heut zu Tage nicht mehr nöthig ist, da seine Gültigkeit allgemein feststeht. Einen solchen schlagenden Beweis gab damals Wollaston durch einen Versuch mit dem zweifach oxalsauren Kali (Kleesalz). Eine genau gewogene Menge dieses Salzes wurde in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte geglüht (wodurch bekanntlich kohlensaures Kali entsteht), und dann zur Auflösung der anderen Hälfte hinzugefügt, wodurch diese genau neutralisirt, d. h. in neutrales oxalsaures Kali verwandelt wurde. Dieser Versuch beweist mithin, dafs in dem sauren Salze gerade 2mal soviel Säure enthalten ist als in dem neutralen.

Da wir im Vorhergehenden gesehen haben, dafs die Körper sich nur nach Aequivalenten verbinden, so können wir nach Entdeckung der multiplen Proportionen dieses Gesetz noch allgemeiner so aussprechen: Die Körper (einfache wie zusammengesetzte) verbinden sich mit einander nur nach Aequivalenten oder nach Multiplen derselben; d. h. 1 Aequivalent eines Körpers mit 1, 2, 3 u. s. w. Aequivalenten eines anderen; oder 2 Aeq. des einen mit 3, 5, 7 Aeq. des anderen.

So haben die angeführten Beispiele gezeigt, dafs 1 Aeq. Stickstoff (=177 Th.) sich mit 1 Aeq. Sauerstoff (=100 Th.) zu Stickstoffoxydul, mit 2 Aeq. Sauerstoff zu Stickstoffoxyd, mit 3 Aeq. Sauerstoff zu salpetriger Säure, und mit 5 Aeq. Sauerstoff zu Salpetersäure verbindet. So besteht die unterschweflige Säure aus 1 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. Sauerstoff, die schweflige Säure aus 1 Aeq. Schwefel und 2 Aeq. Sauerstoff, die Unterschwefelsäure aus 2 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Sauerstoff, und die Schwefelsäure aus 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff. Ferner ist:

Manganoxydul	= 1 Aeq.	Mangan	+ 1 Aeq.	Sauerstoff
Manganoxyd	= 2 -	-	+ 3 -	-
Mangansuperoxyd	= 1 -	-	+ 2 -	-
Mangansäure	= 1 -	-	+ 3 -	-
Uebermangansäure	= 2 -	-	+ 7 -	-

Wir haben schon früher (S. 72.) den Begriff entsprechender oder proportional zusammengesetzter Verbindungen vorläufig festzustellen gesucht, allein die Kenntnifs von den Aequivalenten erlaubt erst eine genauere Bestimmung dieses Begriffs. Jene Verbindungen sind nämlich solche, in denen ein oder mehrere Aequivalente eines Bestandtheils durch eine eben so grofse Zahl von Aequivalenten eines anderen ersetzt sind.

Wir kennen zwei Oxyde des Eisens. Im Eisenoxydul ist 1 Aeq. Eisen (339,21 Gewth.) mit 1 Aeq. Sauerstoff (100 Gewth.) verbunden, im Eisenoxyd hingegen sind 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff enthalten. Von den beiden Chlorverbindungen des Eisens entspricht nun das Eisenchlorür dem Eisenoxydul, oder ist ihm proportional, weil es gleichfalls 1 Aeq. Chlor (442,6 Th.) enthält, und ebenso das Chlorid dem Oxyd, weil es 3 Aeq. Chlor enthält.

Volumverhältnifs in gasförmigen Verbindungen.

Bisher haben wir uns immer mit den Gewichtsverhältnissen, nach denen sich feste, flüssige oder gasförmige Körper mit einander verbinden, beschäftigt. Wir wenden uns jetzt zu einer Betrachtung des Raumverhältnisses, welches bei der Verbindung gasförmiger Körper stattfindet.

Fast zu derselben Zeit, als Dalton das Gesetz der multiplen Proportionen entdeckte, beschäftigten sich Gay-Lussac und Humboldt in Paris mit Versuchen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, zu welchem Zweck die genaue Kenntnifs von der Zusammensetzung des Wassers von der gröfsten Wichtigkeit war.

Dieser Gegenstand war schon früher von mehreren ausgezeichneten Chemikern untersucht worden; Lavoisier und Meunier hatten gefunden, dafs sich 23 Volume Wasserstoffgas mit 12 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser verbinden, und Fourcroy, Vauquelin und Seguin hatten das Verhältnifs von 205 : 100 erhalten. Gay-Lussac und Humboldt überzeugten sich durch die genauesten Versuche, dafs das wahre Ver-

hältnifs ein höchst einfaches sei, dafs sich nämlich 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser verbinden. Dies veranlafste Gay-Lussac, seine Untersuchungen auf andere gasförmige Verbindungen auszudehnen, und er gelangte dabei zu dem wichtigen Gesetze, dafs alle gasförmigen Körper sich in höchst einfachen Raumverhältnissen mit einander verbinden, so dafs 1 Vol. des einen Gases sich mit 1, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 4, 5, 6 u. s. w. Vol. des anderen vereinigt. (Gay-Lussac, sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres. Mémoires de la société d'Arcueil. T. II. Paris 1809.)

Folgende Beispiele mögen dieses Gesetz erläutern:

1 Vol.	Stickgas	+ 1 Vol.	Sauerstoffgas	=	Stickstoffoxydgas
1 -	Chlor	+ 1 -	Wasserstoffgas	=	Chlorwasserstoffgas
1 -	Stickgas	+ $1\frac{1}{2}$ -	Sauerstoffgas	=	Salpetrige Säure
1 -	Sauerstoff	+ 2 -	Wasserstoffgas	=	Wasser
1 -	-	+ 2 -	Stickgas	=	Stickstoffoxydulgas
1 -	Stickgas	+ $2\frac{1}{2}$ -	Sauerstoffgas	=	Salpetersäure
1 -	-	+ 3 -	Wasserstoffgas	=	Ammoniak
1 -	Schwefelgas	+ 6 -	Sauerstoffgas	=	Schweflige Säure
1 -	-	+ 6 -	Wasserstoffgas	=	Schwefelwasserstoffgas
1 -	Phosphorgas	+ 6 -	Wasserstoffgas	=	Phosphorwasserstoffgas
1 -	Schwefelgas	+ 9 -	Sauerstoffgas	=	Schwefelsäure.

Es entsteht nun die Frage: wie grofs ist das Volum der gasförmigen Verbindung, verglichen mit den Volumen ihrer Bestandtheile, in welchem Verhältnifs stehen beide?

Wenn sich gasförmige Körper mit einander verbinden, so sind drei Fälle möglich: das Volum der Verbindung ist entweder gleich der Summe der Volume der Bestandtheile, oder es ist geringer, oder es ist gröfser. Im ersten Fall bleibt das Volum unverändert; im zweiten tritt Verdichtung, im dritten hingegen Verdünnung ein. Alle diese Fälle kommen vor; der zweite ist jedoch der gewöhnlichste.

Zu den Gasarten, deren Bestandtheile sich ohne Raumänderung mit einander verbinden, gehören z. B. das Stickstoffoxydgas, das Chlor- (Jod-, Brom-) wasserstoffgas, das Kohlenoxydgas; denn

1 Vol. Stickgas + 1 Vol. Sauerstoffgas = 2 Vol. Stickstoffoxydgas
1 - Chlor + 1 - Wasserstoffgas = 2 - Chlorwasserstoffgas.

Dieser Fall scheint sich indessen nur auf diejenigen Verbindungen zu beschränken, in welchen gleiche Volume beider Bestandtheile enthalten sind.

Die folgenden Beispiele zeigen den Fall der Verdichtung:

1 Vol. Sauerstoffgas + 2 Vol. Wasserstoffgas = 2 Vol. Wassergas
1 - Stickgas + 3 - - = 2 Vol. Ammoniakgas
1 - Schwefelgas + 6 - - = 6 Vol. Schwefelwasserstoffgas
1 - Phosphorgas + 6 - - = 4 Vol. Phosphorwasserstoffgas
1 - Schwefelgas + 9 - Sauerstoffgas = 6 Vol. schwefelsaures Gas.

Im ersten Beispiel sind 3 Vol. zu 2 Vol. verdichtet; die Verdichtung beträgt mithin auf das Ganze $\frac{2}{3}$; im zweiten sind 4 Vol. zu 2 Vol. verdichtet; hier ist sie $= \frac{1}{2}$; im dritten sind 7 Vol. zu 6 Vol. condensirt; hier ist sie $= \frac{6}{7}$; im vierten, wo aus 7 Vol. 4 Vol. werden, ist sie $= \frac{4}{7}$, und im fünften, wo 10 Vol. sich in 6 Vol. verwandeln, macht sie $\frac{3}{5}$ aus.

Der Fall der Verdünnung oder der Vermehrung des Gasvolums ist sehr selten, und bisher fast nur beim Schwefelquecksilber (Zinnober) nachgewiesen. Denn:

1 Vol. Schwefelgas + 6 Vol. Quecksilbergas = 9 Vol. Schwefelquecksilbergas.

In dem Fall der Verdichtung, als dem wichtigsten, kann man sich von dem Vorgange, von der Reduktion des Volums im Augenblick des Verbindens der beiden Gasarten eine doppelte Vorstellung machen. Man kann nämlich entweder sagen: beide Gase verbinden sich mit einander ohne Verdichtung, und erst die schon gebildete Verbindung erleidet eine Volumverminderung; oder: die beiden Gase, oder doch eins von ihnen, verdichten sich nach einem einfachen Verhältnifs, und verbinden sich erst dann ohne Volumänderung mit einander.

Bei der Bildung des Ammoniaks z. B. kann man entweder annehmen, dafs 1 Vol. Stickgas und 3 Vol. Wasserstoffgas sich zu 4 Vol. Ammoniakgas verbinden, welche aber in demselben Augenblick auf die Hälfte, d. h. auf 2 Vol. reducirt oder verdichtet werden. Oder man sagt: wenn sich Stickgas und Wasserstoffgas mit einander verbinden sollen, so müssen beide ihre Dichtigkeit verdoppeln, ihr Volum also auf die Hälfte reduciren, so dafs 1 Vol. Stickgas zu $\frac{1}{2}$ Vol., 3 Vol. Wasserstoffgas zu $1\frac{1}{2}$ Vol. condensirt werden, welche sich dann ohne Weiteres zu $\frac{1}{2} + 1\frac{1}{2} = 2$ Vol. Ammoniakgas verbinden.

Diese letzte Vorstellung ist unstreitig die wahrscheinlichere, weil sie zeigt, dafs Verdichtung in vielen Fällen eintreten müsse, damit chemische Verbindungen sich bilden.

Ehe wir diesen Abschnitt verlassen, dürfte es nicht unpassend sein, auf die Art und Weise, wie die vorstehenden Resultate erhalten wurden, aufmerksam zu machen. Das Volumverhältnifs der Bestandtheile einer gasförmigen Verbindung und ihr eigenes nach derselben ergiebt sich nämlich entweder durch direkte Beobachtung oder aus dem specifischen Gewicht der Körper, d. h. dem Gewicht gleicher Volume.

Die direkte Beobachtung besteht darin, dafs man genau bestimmte Volume der Bestandtheile sich verbinden läfst, und das Volum des Ganzen nach der Verbindung untersucht. Läfst man z. B. in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Röhre 1 Kubikzoll Chlor und 1 Kubikzoll Wasserstoffgas treten, so verbinden sich beide allmälig mit einander, und nehmen da-

bei immer einen Raum von 2 Kubikzoll ein, so dafs, wenn man alsdann einige Tropfen Wasser hineinbringt, das Quecksilber sogleich den ganzen Raum ausfüllt, weil das Chlorwasserstoffgas vom Wasser absorbirt wurde, und weder ein Theil des Chlors, noch ein Theil des Wasserstoffs übrig bleibt. Hätte man $1\frac{1}{4}$ Kubikzoll Wasserstoff mit 1 Kubikzoll Chlor gemengt, so würde $\frac{1}{4}$ Kubikzoll Wasserstoffgas übrig bleiben. Dieser Versuch lehrt das Verhältnifs kennen, in welchem sich Chlor und Wasserstoff mit einander verbinden, und zugleich das Verhältnifs, in welchem das Volum beider Gase zu dem Volum des daraus entstandenen Chlorwasserstoffgases steht.

Eine solche direkte Beobachtung ist aber nicht immer möglich, weil entweder die Gase sich nicht direkt mit einander verbinden, oder weil der eine oder der andere Bestandtheil oder das Produkt seinen Gaszustand nur bei einer höheren Temperatur behält. Vermischt man z. B. 1 Vol. Sauerstoffgas genau mit 2 Vol. Wasserstoffgas, und verbindet beide Gase entweder mittelst Platinschwamm oder des elektrischen Funkens, so überzeugt man sich zwar, dafs beide zur Wasserbildung gerade in diesem Raumverhältnifs erforderlich sind, aber man erfährt nicht das Verhältnifs, in welchem sie zu dem Volum des gasförmigen Wassers stehen, weil letzteres sich schnell zu tropfbarflüssigem Wasser condensirt. Ebenso verbinden sich z. B. Stickgas und Wasserstoffgas direkt fast gar nicht mit einander. In solchen Fällen berechnet man die gesuchten Verhältnisse leicht aus dem spec. Gewicht der Gase.

Wählen wir als Beispiel zunächst das Wasser.

Das spec. Gewicht des Sauerstoffgases ist = 1,1026, das des Wasserstoffgases = 0,0688, und das des Wassergases = 0,6201; d. h. das Gewicht gleicher Volume dieser Gase verhält sich wie die angeführten Zahlen. (Bekanntlich bezieht man das spec. Gewicht der Gase stets auf das der atmosphärischen Luft, welches man = 1,0000 setzt.) Es ist also das Gewicht von

1 Vol. Sauerstoffgas	= 1,1026	
2 - Wasserstoffgas	= 0,1376	= 2 · 0,0688
daher das Gewicht dieser 3 Volume	= 1,2402.	

Nun wiegt aber 1 Vol. Wassergas 0,6201 = $\frac{1,2402}{2}$, folglich ist jene Zahl = dem Gewicht von 2 Vol. Wassergas; d. h., aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas entstehen 2 Vol. Wassergas.

Das specifische Gewicht des Stickgases ist = 0,976, das des Wasserstoffgases = 0,0688, und das des Ammoniakgases = 0,5912. Daher wiegen:

1 Vol. Stickgas	=	0,9760	
3 - Wasserstoffgas	=	0,2064	= 3 · 0,0688
also diese 4 Vol.	=	1,1824	

Nun ist aber das Gewicht von 1 Vol. Ammoniakgas nach den Versuchen = 0,5912, also die Hälfte jener Zahl, welche mithin das Gewicht von 2 Vol. ausdrückt, zu welchen sich die ursprünglichen 4 Vol. verdichtet haben.

Allein wie hat man gefunden, dafs im Ammoniak das Volum des Stickgases und des Wasserstoffgases in dem Verhältnifs von 1 : 3 stehen? Wenn man Ammoniakgas über glühendes Kupferoxyd leitet, welches mit Kupfer gemengt ist, so erhält man Stickgas und Wasser; jenes bestimmt man dem Volum, dies dem Gewichte nach. Da man nun die Zusammensetzung des Wassers kennt, so kann man leicht berechnen, wieviel Wasserstoffgas es dem Gewichte nach enthält, und aus dem Gewicht berechnet man dann sehr leicht das Volum desselben. Der Versuch zeigt nun, dafs das berechnete Volum des Wasserstoffgases das 3fache von dem des unmittelbar gemessenen des Stickgases ist.

Das spec. Gew. des schwefligsauren Gases ist =2,2116, das des Sauerstoffgases = 1,1026, das des Schwefelgases = 6,6541. Zieht man nun das Gewicht des Sauerstoffs von dem der schwefligen Säure ab, so bleibt $\frac{1}{6}$ des spec. Gew. vom Schwefelgas. Denn:

1 Vol. schwefligsaures Gas	=	2,2116
1 - Sauerstoffgas	=	1,1026
		1,1090

1,109 ist aber $\frac{6,6541}{6}$. Folglich ist in 1 Vol. schwefligsaurem Gas $\frac{1}{6}$ Vol. Schwefelgas + 1 Vol. Sauerstoffgas enthal

Fünfter Abschnitt.

Die atomistische Theorie.

Wir haben nun Wenzel's und Richter's Begründung der Stöchiometrie durch die Auffindung des Neutralitätsgesetzes, welches die Proportionalität von Säuren und Basen lehrt, so wie ihrer ersten Arbeiten über die Aequivalente gedacht; wir haben diese Lehre ausführlich dargestellt, und Dalton's Entdeckung der multiplen Proportionen, so wie Gay-Lussac's über die einfachen Volumverhältnisse bei Verbindungen gasförmiger Körper angeführt. Wir müssen hier noch besonders den Antheil hervorheben, den die Arbeiten von Berzelius an der Entwickelung aller dieser Lehren gehabt haben. Denn dieser Chemiker hat nicht nur die Verdienste Wenzel's und Richter's zur gebührenden Anerkennung gebracht, sondern er hat eigentlich der Stöchiometrie denjenigen Grad von Ausbildung und Vollkommenheit gegeben, welchen sie jetzt besitzt, indem er nicht nur über die Ursachen, welche den bestimmten Gewichtsverhältnissen oder Proportionen bei der Verbindung der Körper zum Grunde liegen, sehr scharfsinnige Ansichten aufstellte, und die von Dalton in die Chemie eingeführte atomistische Hypothese weiter ausführte und vollständiger begründete, sondern mit diesen Verdiensten zugleich ein anderes verband, nämlich eine bis dahin unerreichte, selbst ungeahnte Genauigkeit und Schärfe in dem empirischen Theile der Wissenschaft, die sich in einer aufserordentlich grofsen Zahl von Analysen der verschiedensten Verbindungen zu erkennen giebt, einer Zahl, welche Alles übertrifft, was bisher von Einzelnen geleistet worden war. Diese analytischen Arbeiten wurden von ihm in der Absicht unternommen, die stöchiometrischen Gesetze zu bewähren und sicher zu begründen, und sie haben diesen Zweck in dem Grade erreicht, dafs jene Gesetze jetzt als Fundamentalwahrheiten der

Chemie dastehen, von Niemand bezweifelt werden, und die ihnen zum Grunde liegenden Zahlen, z. B. die der Aequivalente, fast von allen Chemikern adoptirt sind, und als Basis aller chemischen Berechnungen dienen.

Wenn die Erfahrung gezeigt hat, dafs die Körper sich nur nach fest bestimmten, unveränderlichen Gewichtsmengen mit einander verbinden, und dafs, wenn dies zwischen zwei Körpern in mehreren Verhältnissen geschieht, die Gewichtsmenge des einen sich verdoppelt, verdreifacht, kurz in einer ganz einfachen Proportion fortschreitet, so haben wir damit nur die Resultate von Erfahrungen bezeichnet; wir haben den Thatsachen einen allgemeinen Ausdruck gegeben.

Es entsteht nun von selbst die Frage, welche Ursachen diesen stöchiometrischen Gesetzen zum Grunde liegen; woher es komme, dafs die Körper sich nur nach festen Gewichtsverhältnissen, und nicht in jedem beliebigen Verhältnifs mit einander verbinden. Es bedarf also einer Theorie der bestimmten und der multiplen Proportionen. Versuchen wir, uns von diesen Ursachen Rechenschaft zu geben, so haben wir es nicht mehr mit der Erfahrung zu thun, sondern wir gelangen auf das Gebiet der Spekulation, und eine Theorie dieser Art ist eine Hypothese. Niemand wird indessen leugnen, dafs solche Betrachtungen höchst nothwendig sind, wenn naturwissenschaftliche Forschungen etwas mehr als empirische sein sollen, und überhaupt liegt es ja in der Natur des menschlichen Geistes, von den Erscheinungen auf die Ursachen zurückzugehen.

Dalton gebührt das Verdienst, eine Theorie von den einfachen und multiplen Proportionen gegeben zu haben; es ist dies die atomistische Theorie.

Wird die Masse irgend eines Körpers durch mechanische Mittel zerkleinert, so gelangen wir sehr bald zu einer Grenze, über die hinaus unsere Hülfsmittel eine weitere Theilung nicht gestatten. Dies hindert jedoch nicht, eine solche in Gedanken fortzusetzen, und hierbei scheint es, als müssen wir zuletzt Theilchen des Körpers erhalten, welche als ferner nicht weiter theilbar gedacht werden; als widerstreite es unseren

Vorstellungen von der Materie überhaupt, wenn wir sie bis ins Unendliche theilbar annähmen, denn alsdann müfste nothwendig zuletzt nichts übrig bleiben, was nicht der Fall sein kann.

Diese Ansicht von der Natur der Körper ist schon sehr alt; sie findet sich schon bei den griechischen Philosophen, wurde aber damals so wie in späteren Zeiten oft mit Unrecht zur Erklärung der Eigenschaften und des Verhaltens der Körper zu einander angewendet, und fast immer durch willkürliche Zusätze entstellt, weshalb sie bei den Philosophen der neueren Zeit in Mifskredit kam.

Jene kleinsten Theile der Körper erhielten den Namen: Atome (von dem *α privativum* und τεμιμειμ, schneiden, abgeleitet), und die darauf gegründete Ansicht gewisser Philosophen nannte man die atomistische Theorie.

Als gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die Philosophen anfingen, ihre Spekulationen den Naturwissenschaften zuzuwenden, gewann unter ihnen eine andere Hypothese bald grofses Ansehen, nämlich die von Kant begründete dynamische Theorie. Nach dieser ist die Materie allerdings bis ins Unendliche theilbar, und sie besteht nur durch das Gleichgewicht anziehender und abstofsender Kräfte, welche freilich der Atomistiker gleichfalls annehmen mufs.

Die atomistische Theorie erklärt die Verbindungen der Körper nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, wie wir sogleich sehen werden, und deswegen gebührt ihr in der Chemie eine vorzügliche Stelle. Ueberdies ist sie durch alle Erfahrungen bis jetzt bestätigt, oder, genauer gesagt, durch keine widerlegt worden; keine einzige Thatsache ist ihr entgegen, so dafs die dynamische Hypothese unter den Chemikern wohl schwerlich noch irgendwo Beifall finden dürfte. Versuchen wir es daher jetzt, nachzuweisen, in wiefern die Atome die Ursache der chemischen Proportionen sein können.

Wir bemerken, dafs, wenn sich Kalium und Sauerstoff mit einander zu Kali verbinden, stets 490 Gewichtstheile (genauer 489,92) Kalium mit 100 Gewichtstheilen Sauerstoff zusammentreten. Wenn wir nun annehmen, dafs beide Körper aus Atomen bestehen, so wird bei der chemischen Verbindung

beider, welche ein so homogenes Ganze liefert, in welchem mechanische Mittel nirgends die Bestandtheile nachweisen, an jedes Kaliumatom sich ein Sauerstoffatom anlegen. Nehmen wir nun zugleich an, dafs das Gewicht eines Kaliumatoms sich zu dem Gewicht eines Sauerstoffatoms = 490 : 100 verhält (d. h. dafs jenes 4,9mal schwerer sei als dieses), so ist die Thatsache erklärt. Denn wenn die Körper aus Atomen bestehen, so können sie sich auch nur nach Atomen mit einander verbinden, nicht aber nach dazwischenliegenden Theilen, da dies dem Begriff der Atome zuwider ist. Nun haben wir jene Zahlen Aequivalente genannt, und wir können mithin jetzt sagen: die Aequivalente der Körper drücken das Verhältnifs des Gewichts ihrer Atome aus.

Wenn das Gesetz der multiplen Proportionen lehrt, dafs 1 Aeq. eines Körpers sich nur mit 1, 2, 3, 4 Aeq. eines anderen vereinigt, so sieht man die Nothwendigkeit davon aus dem eben Gesagten ein. Es mufs so sein, wenn wir unter dem Aequivalent das relative Gewicht der Atome verstehen, da die Körper sich nur nach Atomen oder Vielfachen derselben mit einander verbinden können. Hieraus folgt aber auch, dafs eine Verbindung, die aus 1 Aeq. eines Körpers und $1\frac{1}{2}$ oder $2\frac{1}{2}$ Aeq. eines anderen besteht, nothwendig aus 2 At. des einen, verbunden mit 3 oder 5 Atomen des anderen bestehen mufs.

Ueber die Gestalt, Gröfse und das absolute Gewicht der Atome läfst sich natürlich nichts mit Sicherheit entscheiden, aber ihr relatives Gewicht ist uns durch die Aequivalente gegeben. Und wenn wir auch ein einzelnes Atom nicht wägen können, so wird doch jede wägbare Masse eines Körpers als ein Complex von einer sehr grofsen Zahl von Atomen sich betrachten lassen. Die eben angeführten Betrachtungen führen also zu dem Schlufs, dafs, wenn man die Körper in dem Gewichtsverhältnifs ihrer Aequivalente abwägt, von allen eine gleich grofse Anzahl von Atomen genommen ist.

Für chemische Rechnungen und Betrachtungen überhaupt ist es durchaus nicht nöthig, auf den Begriff eines einzelnen körperlichen Atoms zurückzugehen, denn man hat es in der

Chemie, wie schon gesagt, lediglich mit ihrem relativen Gewicht zu thun. Da letzteres aber stets dasselbe ist, wir mögen ein einzelnes Atom verschiedener Körper, oder eine Million, oder irgend eine andere constante sehr grofse Menge von Atomen der Körper abwägen, so hat man in der Chemie den Begriff des Atoms auf eine solche sehr grofse, aber stets der Anzahl nach gleiche Menge von Atomen übertragen. Ein chemisches Atom ist also ein Complex materieller Atome, worin man die Zahl derselben beliebig grofs annehmen mag, wenn sie nur bei allen Körpern dieselbe ist. Aus diesem Grunde setzen wir Aequivalent = Atom, und so wie ein Aequivalent Kalium = 489,9, und ein Aeq. Sauerstoff = 100 ist, so wiegt auch 1 Atom Kalium 489,9, und 1 Atom Sauerstoff 100, denn dies will ja nichts Anderes sagen, als: das Gewicht eines Kaliumatoms verhält sich zu dem Gewicht eines Sauerstoffatoms wie 489,9 : 100. Die Zahl, welche das Aequivalent eines Körpers bezeichnet, nennen wir sein A t o m g e w i c h t, und so ist das Atomgewicht einer Verbindung gleich der Summe der Atomgewichte ihrer Bestandtheile.

Nicht selten ist den Chemikern der Vorwurf gemacht worden, dafs es absurd sei, von dem Gewicht der Atome, von der Bestimmung dieses Gewichts zu reden. Allein Diejenigen von denen dieser Tadel ausgegangen ist, scheinen sich niemals den richtigen Begriff von chemischen Atomen gemacht zu haben, und es wird keinem Chemiker beifallen, zu glauben, er könne bei seinen Arbeiten es je mit den materiellen Atomen und ihrem absoluten Gewicht zu thun haben. Ebenso wenig kann man die Uebertragung des Begriffs und Namens eines körperlichen Atoms auf eine gewisse grofse Zahl von Atomen tadeln, und wir behalten deswegen diese Bezeichnung, als keines Mifsverständnisses fähig, bei.

Wie schon gesagt, müssen wir uns die materiellen Atome als mit anziehenden und abstofsenden Kräften begabt vorstellen. Die einzelnen Atome eines und desselben Körpers bleiben durch die Cohäsion, diejenigen verschiedener Körper durch die chemische Verwandtschaft vereinigt. Wenn sich nun zwei einfache Körper mit einander verbinden, so denken wir uns, dafs an jedes einzelne Atom des einen sich ein oder mehrere

Atome des anderen anlegen. Diese verschiedenartigen Atome bilden nun aber ein zusammengesetztes Atom, welches in Bezug auf mechanische Mittel ebenso untheilbar ist als die einzelnen einfachen Atome, aus denen es besteht, während es sich durch chemische Hülfsmittel wiederum trennen läfst. Aus einem Kaliumatom und einem Sauerstoffatom entsteht ein Kaliatom. Ein Schwefelatom und drei Sauerstoffatome bilden ein Schwefelsäureatom, welches mit einem Kaliatom ein Atom schwefelsaures Kali erzeugt. Ein Atom des letzteren kann alsdann mit einem Atom schwefelsaurer Thonerde ein Atom wasserfreien Alauns bilden u. s. w.

So viele Ordnungen chemischer Verbindungen es also giebt (S. 64.), so viele Ordnungen zusammengesetzter Atome giebt es auch.

Die atomistische Theorie zeigt also, dafs der Grund, weshalb sich die Körper nach bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden, in dem Dasein der Atome liegt, und wenn es einen Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese geben kann, so liegt er gewifs vorzüglich in den festbegründeten Gesetzen der chemischen Proportionen, welche die Erfahrung kennen gelehrt hat.

Allein hiermit ist noch nicht Alles erklärt. Nach der atomistischen Theorie können sich nämlich die Atome zweier Körper nicht blos in einer einfachen und geringen Anzahl, sondern in jeder beliebigen mit einander verbinden. So gut wie sich 1 Atom eines Körpers mit 1, 2, 3, 4, 6 Atomen eines anderen vereinigt, könnten sich auch 11 Atome eines Körpers mit 17, 31, 49, kurz mit jeder denkbaren Anzahl von Atomen eines anderen verbinden. Die Erfahrung hat nun aber gezeigt, dafs, wenigstens bei den unorganischen Verbindungen, als den genauer gekannten, solche verwickelte Verhältnisse nicht vorkommen. Denn wenn sich eine unbestimmte Zahl von Atomen eines Körpers mit einer gleichfalls unbestimmten Zahl von Atomen eines anderen verbinden könnte, so würde die Zahl der möglichen Verbindungen unendlich grofs sein. Dies ist sie jedoch nicht; nicht nur ist die Zahl der Atome bestimmt, sondern auch in der Regel sehr gering, und ihr Verhältnifs sehr einfach.

Wir wollen hier eine Uebersicht der durch die Erfahrung bei unorganischen Verbindungen bekannt gewordenen Fälle geben:

1 Atom eines Körpers verbindet sich mit 1, 2, 3, 4, 6 u. s. w. Atomen eines anderen.

1) Verbindungen von der Form $A+B$. Hierher gehören sehr viele Körper, Oxyde, Schwefelmetalle, viele Salze, besonders die neutralen.

2) Verbindungen von der Form $A+2B$. Auch sie sind noch sehr häufig. Wasser, Kohlensäure, Zinnoxyd, Mangansuperoxyd, zweifach kohlensaures Kali u. s. w.

3) Verbindungen von der Form $A+3B$. Sie sind schon seltener als die vorigen. Schwefelsäure, Mangansäure, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, neutrales schwefelsaures Eisenoxyd.

4) Verbindungen von der Form $A+4B$, $A+8B$ und $A+12B$ sind sehr selten. Vierfach oxalsaures Kali gehört zur ersten, ein 8 At. Eisen enthaltendes Eisensulfuret zur zweiten, und ein 12 At. Arsenik enthaltendes Schwefelarsenik zur dritten Klasse.

Dalton war bei seiner Aufstellung der atomistischen Theorie von der Ansicht ausgegangen, daſs Verbindungen, wie die eben erwähnten, von 1 At. eines Körpers mit 1, 2, 3, 4, 6 At. eines anderen allein vorkämen. Später haben sich indessen noch folgende Verbindungsweisen ergeben:

1) Verbindungen von der Form $2A+3B$. Sie sind ziemlich zahlreich. Salpetrige Säure, phosphorige Säure, Eisenoxyd, Thonerde, Antimonoxyd, anderthalbfach kohlensaures Natron u. s. w.

2) Verbindungen von der Form $2A+5B$. Dahin gehören z. B. Salpetersäure, Phosphorsäure, Chlorsäure, Arseniksäure.

3) Verbindungen von der Form $2A+7B$. Nur die Ueberchlor-, Ueberjod- und Uebermangansäure gehören hierher.

Sechster Abschnitt.

Verhältnifs der Begriffe von Atom und Aequivalent.

Wir haben im Vorhergehenden gesagt, Aequivalent sei gleichbedeutend mit chemischem Atom, oder, was dasselbe ist, von zwei Körpern, welche sich in dem Gewichtsverhältnifs ihrer Aequivalente mit einander verbinden, sei auch 1 At. des einen mit 1 At. des anderen verbunden. Es giebt viele Fälle, in denen eine solche Voraussetzung im höchsten Grade wahrscheinlich ist. So z. B. verbinden sich:

395,7 Th. Kupfer mit 100 Th. Sauerstoff zu Kupferoxyd, und 791,4 Th. Kupfer mit 100 Th. Sauerstoff zu Kupferoxydul.

Da nun das Aequivalent des Kupfers =395,7 ist, d. h. da bei der Abscheidung des Kupfers aus seinen Verbindungen durch ein Aequivalent eines anderen Metalls, z. B. durch 339,2 Th. Eisen, stets 395,7 Th. Kupfer erhalten werden, so besteht das Kupferoxyd aus 1 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Sauerstoff; das Kupferoxydul hingegen aus 2 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Sauerstoff, und es ist das Natürlichste, anzunehmen, dafs das Kupferoxyd gleichfalls aus 1 At. Kupfer und 1 At. Sauerstoff, das Kupferoxydul dagegen aus 2 At. Kupfer und 1 At. Sauerstoff bestehe, eine Annahme, die auch in der That allgemein als richtig betrachtet wird.

Wie sich aus diesem Beispiele ergiebt, ist es vor Allem nöthig, das Aequivalent der Körper zu bestimmen, und dies ist nicht immer in gleichem Grade leicht, zuweilen selbst nur von gewissen mehr oder minder willkürlichen Voraussetzungen abhängig. Leicht ist es bei allen den Körpern zu bestimmen, welche sich direkt in Verbindungen ersetzen, also von elektropositiven unter sich, und von elektronegativen unter sich. Wir wissen z. B. mit der gröfsten Genauigkeit, dafs die Aequivalente des Chlors, Broms und Jods sich wie die Zahlen 442,65 : 978,31 : 1579,5 verhalten, und ebenso dafs die Aequivalente von Silber, Kupfer und Eisen durch das Verhältnifs 1351,6 : 365,7 : 339,2 ausgedrückt werden. Bei allen diesen Körpern hat sich das Aequivalent direkt finden lassen, weil man den einen in seinen Verbindungen durch den ande-

ren ersetzen kann, und weil es dann nur der Gewichtsbestimmung des abgeschiedenen und aufgenommenen bedarf. Allein solche direkte Ersetzungen sind verhältnifsmäfsig selten; eine Menge von Körpern sehen wir niemals in ihren Verbindungen sich gegenseitig austauschen. Man weifs z. B. nicht, wieviel Stickstoff oder Kohlenstoff dazu gehört, um die Stelle von 100 Th. Sauerstoff einzunehmen, weil Stickstoff und Kohlenstoff elektropositiv gegen Sauerstoff auftreten. Ihr Aequivalent läfst sich mithin direkt nicht festsetzen.

Sehen wir hier vorläufig davon ab, welcher Mittel man sich zur Ausmittelung des Aequivalents in diesen und ähnlichen Fällen bedient, weil wir bei der Bestimmung der Atomgewichte darauf näher eingehen werden, und nehmen wir an, dafs das Aequivalent jedes Körpers ermittelt sei, so entsteht die Frage, ob wir damit zugleich das Gewicht eines Atoms kennen. Mufs man annehmen, dafs 1 Aeq. nothwendig gleichbedeutend mit dem Gewicht von 1 Atom sei?

Diese Frage scheint mit Nein beantwortet werden zu müssen, denn man kann annehmen, dafs das Aequivalent auch 2, 3 oder mehr Atome in sich schliefst. Die Gültigkeit der Aequivalentenlehre und der atomistischen Theorie wird dadurch in keinem Fall beeinträchtigt. Da es aber nichts weiter als eine Annahme, eine Hypothese war, als wir sagten, das Gewicht der Aequivalente sei das Verhältnifs des Gewichts der Atome, so ist auch die Annahme statthaft, dafs in manchen Fällen die Aequivalente sich auch wie Vielfache (Multipla) von Atomen verhalten können. Freilich ist die erste Voraussetzung die einfachere, die wahrscheinlichere, und deswegen überall beizubehalten, wo nicht Umstände dagegen sprechen. Dafs es aber solche Umstände gebe, die veranlafst haben, in dem Aequivalent mancher Körper mehr als 1 Atom zu sehen, dies müssen wir jetzt näher erörtern.

489,9 Th. Kalium verbinden sich mit 442,6 Th. Chlor; also 1 Aeq. Kalium mit 1 Aeq. Chlor. Dieses Aequivalent Chlor enthält nun, nach der gewöhnlichen Annahme, zwei Atome, und um anzudeuten, dafs beide nothwendig zusammengehören, nennt man sie ein Doppelatom. Ein Doppelatom ist also ein Aequivalent.

Warum betrachtet man nun 1 Aeq. Chlor nicht als 1 At. Chlor; warum spaltet man es gewissermafsen in 2 Atome?

Wir werden später, bei Betrachtung des Verhältnisses von Atom und Volum gasförmiger Körper sehen, dafs man angenommen hat, in gleichen Volumen der permanenten Gase sei eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten; dafs also die Atome derselben sämmtlich gleiche körperliche Gröfse besizzen. Aus dieser Annahme folgt, dafs sich das Gewicht dieser Atome geradezu verhält, wie das Gewicht gleicher Volume, d. h. wie das specifische Gewicht von solchen Gasen. Das Gewicht gleicher Volume Sauerstoffgas und Chlorgas verhält sich nun, wie Versuche gezeigt haben, wie 1,1026 : 2,45 oder wie 100 : 221. Wenn also 1 At. Sauerstoff 100 wiegt, so wiegt 1 At. Chlor 221. Diese Zahl ist aber die Hälfte von dem Gewicht eines Aequivalents Chlor = 442, und so ist es gekommen, dafs man das Aequivalent dieses Körpers als das Gewicht von 2 At. betrachtet.

Ganz die nämlichen Schlüsse haben dazu geführt, nicht allein bei den übrigen Salzbildern: Brom, Jod, Fluor, Cyan, sondern auch beim Stickstoff das Aequivalent als das Gewicht von zwei Atomen anzusehen. Das specifische Gewicht des letzteren ist 0,976. Es verhält sich also das Gewicht von 1 Sauerstoffatom zu dem Gewicht von 1 Stickstoffatom wie 1,1026 : 0,976, d. h. = 100 : 88,5. Da nun das Aequivalent des Stickstoffs = 177 oder 2·88,5 ist, so mufs 1 Aeq. Stickstoff = 2 Atomen sein.

Ein anderes sehr bemerkenswerthes Beispiel bietet das Wasser dar. Alle Chemiker wissen, dafs im Wasser 100 Th. Sauerstoff mit 12,48 Th. Wasserstoff verbunden sind, jedoch über die Anzahl der Atome beider Körper, welche durch diese Gewichtsmengen repräsentirt werden, herrscht eine verschiedene Ansicht. Die englischen Chemiker nehmen an, es bestehe aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff. Bei ihnen wiegt also 1 At. Wasserstoff 12,48. Die Uebrigen halten es für eine Verbindung von 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff, so dafs ihr Wasserstoffatom = 6,24 ist. Im ersten Fall ist 1 Aeq. Wasserstoff = 1 Atom, im letzten = 2 Atomen, denn an die Stelle von 12,48 Th. Wasserstoff treten 489,9

viel Atomen beider Elemente besteht, führen als Stütze ihrer Meinung an, dafs ein so wichtiger weit verbreiteter Körper wie das Wasser auch die allereinfachste Zusammensetzung haben müsse, d. h. von gleich viel Atomen der beiden Bestandtheile, und dafs ferner Aequivalent und Atom bei letzteren dann gleichbedeutend wird. Diejenigen, welche das Wasser als eine Verbindung von 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff betrachten, heben den Umstand hervor, dafs es aus 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff besteht, so dafs bei ihnen Atom und Volum gleichbedeutend werden.

In dem Kohlenoxydgase und der Kohlensäure verhält sich der Sauerstoff bei gleicher Menge Kohlenstoff $= 1:2$, und wir nehmen an, dafs das Kohlenoxydgas aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff, die Kohlensäure aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff bestehe. Die französischen Chemiker hingegen betrachten das erstere als eine Verbindung von 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff, die letztere als eine Verbindung von 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff. Was wir also 1 At. Kohlenstoff nennen, nennen diese 2 Atome.

Die Spaltung eines Aequivalents in zwei einfache Atome beim Chlor und den übrigen Salzbildern, beim Stickstoff und Wasserstoff beruhte, wie wir gesehen haben, auf der Voraussetzung, dafs gleiche Volume dieser Körper im Gaszustande eine gleiche Anzahl von Atomen einschliefsen. Da nun die Erfahrung gelehrt hat, dafs diese Voraussetzung, welche man anfangs auf alle gasförmigen Körper auszudehnen sich veranlafst sah, bei den nicht permanenten Gasen aufgegeben werden mufs, so hindert auch nichts, sie bei den übrigen zu verlassen, und z. B. anzunehmen, dafs in demselben Raum halb so viel Chlor-, Stickstoff- oder Wasserstoffatome Platz finden als Sauerstoffatome. Dann würden die specifischen Gewichte dieser Gase das Gewichtsverhältnifs von 1 At. Chlor, Stickstoff oder Wasserstoff zu 2 At. Sauerstoff angeben. Dann ist z. B.

1 At. Chlor ist = 1 Aeq. Chlor. Oder es ist

1,1026 : 0,0688 = 100 : 6,24 das Verhältnifs des Gewichts von 2 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff, und da 2 At. Sauerstoff = 200 sind, so mufs 1 At. Wasserstoff = 12,48 = 1 Aeq. sein.

Die Annahme der Doppelatome wäre in diesem Fall nicht nöthig. Chlorkalium würde aus 1 At. Kalium und 1 At. Chlor, Wasser aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff bestehen. Obgleich diese Betrachtungsweise in einigen der besten chemischen Schriften, z. B. in dem Handbuche von L. Gmelin, Eingang gefunden hat, so ist sie doch der Ansicht von Berzelius entgegen, und weniger allgemein als diese adoptirt.

Siebenter Abschnitt.

Die chemischen Zeichen und Formeln.

Schon in früheren Zeiten bediente man sich gewisser Symbole, um die einzelnen Stoffe damit zu bezeichnen. So wurden die einzelnen Metalle durch die Zeichen der Planeten ausgedrückt, und die alchymistischen Schriften sind gewöhnlich reich daran. Damals konnten sie keinen anderen Zweck haben, als eine Abkürzung im Schreiben oder ein Verhüllen chemischer, d. h. alchymistischer Angaben für die Uneingeweihten. Heutzutage, wo derartige Gründe für eine chemische Zeichenschrift wegfallen, ist sie gleichwohl ein grofses Bedürfnifs, um die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen, welche in neuerer Zeit aufgefunden sind, und deren Zahl noch täglich anwächst, leicht übersehen zu können.

Es war deshalb ein sehr glücklicher Gedanke von Berzelius, das Atom oder Aequivalent jedes einfachen Stoffs durch einen bestimmten Buchstaben zu bezeichnen, wozu er den Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens wählte, weil dadurch die Bezeichnungsmethode für alle neuere Sprachen

den, nur die Nichtmetalle erhielten ohne Rücksicht hierauf nur einen Buchstaben, wenn nicht auch unter ihnen selbst eine solche Uebereinstimmung vorhanden ist.

Folgende sind die Zeichen für die einfachen Stoffe:

Aluminium	Al	Natrium	Na
Antimon	Sb	Nickel	Ni
Arsenik	As	Osmium	Os
Baryum	Ba	Palladium	Pd
Beryllium	Be oder G	Phosphor	P
Blei	Pb	Platin	Pt
Bor	B	Quecksilber	Hg
Brom	Br	Rhodium	R
Cadmium	Cd	Sauerstoff	O
Calcium	Ca	Schwefel	S
Cerium	Ce	Selen	Se
Chlor	Cl	Silber	Ag
Chrom	Cr	Stickstoff	N
Eisen	Fe	Strontium	Sr
Fluor	F	Tantal	Ta
Gold	Au	Tellur	Te
Jod	J	Thorium	Th
Iridium	Ir	Titan	Ti
Kalium	K	Uran	U
Kiesel	Si	Vanadin	V
Kobalt	Co	Wasserstoff	H
Kohlenstoff	C	Wismuth	Bi
Kupfer	Cu	Wolfram	W
Lanthan	La	Yttrium	Y
Lithium	L	Zink	Zn
Magnesium	Mg	Zinn	Sn
Mangan	Mn	Zirkonium	Zr
Molybdän	Mo		

Da die Zeichen für sich immer den Werth von **einem** Atom haben, so setzt man ihnen Zahlen vor, wenn mehr als ein Atom bezeichnet werden soll. 5 S sind 5 Atome Schwefel.

Durch Zusammenstellung dieser Symbole kann nun jede Verbindung bezeichnet werden; eine solche Zusammenstellung nennt man eine c h e m i s c h e F o r m e l.

Die Verbindungen erster Ordnung werden durch unmittelbare Aneinanderreihung der Zeichen gebildet, indem man den elektropositiven Bestandtheil voransetzt, und da jedes Zeichen für sich e i n Atom bedeutet, so wird die Anzahl der Atome der Bestandtheile durch Zahlen ausgedrückt, welche als Exponenten rechts über die Zeichen gestellt werden, natürlich ohne dabei ihre mathematische Bedeutung zu haben.

So ist Eisenoxydul, bestehend aus 1 At. Eisen und 1 At. Sauerstoff, $=\mathrm{FeO}$; Eisenoxyd, welches aus 2 At. Eisen und 3 At. Sauerstoff besteht, $=\mathrm{Fe^2O^3}$; zwei Atome Eisenoxyd $=\mathrm{2Fe^2O^3}$. In diesem Fall multiplicirt die erste Zahl stets die Exponenten, so dafs z. B. in der letzten Formel 4 At. Eisen und 6 At. Sauerstoff enthalten sind.

Da der Sauerstoff und der Schwefel sehr zahlreiche Verbindungen eingehen, so hat B e r z e l i u s den zweckmäfsigen Vorschlag gemacht, zur Vereinfachung der Formeln jedes Atom Sauerstoff durch einen Punkt über dem Zeichen des damit verbundenen Körpers (Radikals), und jedes Schwefelatom durch ein Komma an dieser Stelle zu bezeichnen[1]). Deswegen schreibt man Eisenoxydul $=\dot{\mathrm{Fe}}$, und das ihm entsprechende Schwefeleisen $=\overset{,}{\mathrm{Fe}}$.

Eine andere Abkürzung besteht darin, dafs man 2 Atome eines Körpers, die in eine Verbindung eingehen, mögen sie ein Aequivalent bilden (Doppelatome) oder nicht, dadurch ausdrückt, dafs man ihre Zeichen in der unteren Hälfte durchstreicht. 2 At. (=1 Aeq.) Chlor ist gleich $=\bar{\mathrm{Cl}}$; 2 At. Eisen $=\bar{\mathrm{Fe}}$. Daher ist die Formel für Eisenoxyd $=\dddot{\bar{\mathrm{Fe}}}$; für das ihm entsprechende Sulfuret $=\overset{,,,}{\bar{\mathrm{Fe}}}$; für das ihm entsprechende Chlorid $=\bar{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{Cl}}^3$, während das Chlorür $=\mathrm{Fe}\bar{\mathrm{Cl}}$ ist. Wasser ist $=\dot{\bar{\mathrm{H}}}$; Chlorsäure, aus 2 At. Chlor und 5 At. Sauerstoff bestehend, ist $=\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{Cl}}}$; Arseniksulfid $=\overset{,,,,,}{\bar{\mathrm{As}}}$.

1) In ähnlicher Art wird das Selen durch —, und das Tellur durch + bezeichnet.

für zwei Atome. Nach dieser Schreibart ist z. B. Eisenoxyd $=Fe_2O_3$; Eisenchlorür $=FeCl_2$; Eisenchlorid $=Fe_2Cl_6$; Arseniksulfid $=As_2S_5$.

In den Verbindungen zweiter Ordnung verbindet man beide Glieder, wenn es Sauerstoff- oder Schwefel- (Selen- oder Tellur-) verbindungen sind, durch bloſses Aneinanderreihen; in allen anderen Fällen durch ein $+$ Zeichen. Auch hier gilt die Regel, stets den elektropositiven Bestandtheil voranzusezzen. Dadurch werden die Formeln der Salze sehr kurz, und gewähren einen leichten Ueberblick, namentlich über das Sauerstoff- oder Schwefelverhältniſs von Säure und Basis. Schwefelsaures Kali ist $=\dot{K}\dddot{S}$; salpetersaures Bleioxyd $=\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$; Kaliumsulfarseniat $=\overset{,}{K}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{As}$; Kalium-Quecksilberchlorid $=K\bar{C}l+Hy\bar{C}l$; Blei-Zinkcyanür $=Pb\bar{C}y+Zn\bar{C}y$ [1]).

Gehen die Körper zu mehr als einem Atom in solche Verbindungen ein, so fügt man die nöthigen Zahlen hinzu, wobei wohl zu bemerken ist, daſs eine kleine Zahl rechts über einem Zeichen sich nur auf dieses, eine gröſsere hingegen in der Reihe vor mehreren Zeichen sich auf alle bis zum nächsten $+$ Zeichen bezieht. Daher ist 1 At. zweifach schwefelsaures Kali $=\dot{K}\dddot{S}^2$; 2 At. desselben sind $=2\dot{K}\dddot{S}^2$; dreifach basisch salpetersaures Bleioxyd (vergl. die Nomenklatur der Salze S. 83.) ist $=\dot{Pb}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$; Kaliumeisencyanür ist $=2K\bar{C}y+Fe\bar{C}y$; Kaliumeisencyanid ist $=3K\bar{C}y+\bar{F}e\bar{C}y^3$. Des Vergleiches wegen setzen wir die verschiedenen Sättigungsgrade kieselsaurer Salze, sowohl mit einer Basis, welche 1 At. Sauerstoff enthält, als einer 3 At. desselben enthaltenden hierher. Das Radikal ist in beiden Fällen mit R bezeichnet, worunter man sich im ersten Kalium im zweiten Aluminium vorstellen mag.

1) Ein Aequivalent Cyan wird nämlich, der Kürze wegen, statt durch $\bar{N}\bar{C}$, durch $\bar{C}y$ bezeichnet.

Vierfach	$=\dot{R}\,\dddot{Si}^4$	$\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}^{12}$
Dreifach	$=\dot{R}\,\dddot{Si}^3$	$\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}^9$
Zweifach	$=\dot{R}\,\dddot{Si}^2$	$\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}^6$
Anderthalbfach	$=\dot{R}^2\dddot{Si}^3$	$\dddot{\bar{R}}^2\dddot{Si}^9$
Vierdrittelfach	$=\dot{R}^3\dddot{Si}^4$	$\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}^4$
Neutral	$=\dot{R}\,\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}^3$
Zweidrittel	$=\dot{R}^3\dddot{Si}^2$	$\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}^2$
Halb	$=\dot{R}^2\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}^2\dddot{Si}^3$
Drittel	$=\dot{R}^3\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}$
Viertel	$=\dot{R}^4\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}^4\dddot{Si}^3$
Sechstel	$=\dot{R}^6\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}^2\dddot{Si}$
Neuntel	$=\dot{R}^9\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}^3\dddot{Si}$

In allen diesen Fällen achte man immer genau auf das Sauerstoffverhältniſs zwischen Säure und Basis, überhaupt aber auf die Stellung der Zahlen, und suche z. B. den Unterschied in folgenden Formeln:

$\dot{Mg}^3\dddot{Si}$; $3\dot{Mg}\dddot{Si}$; $\dot{Mg}\dddot{Si}^3$; $3\dot{Mg}\dddot{Si}^3$. Oder:

$\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}^3$; $\dddot{\bar{Fe}}^3\dddot{S}$; $3\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}$; $3\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}^3$; $3\dddot{\bar{Fe}}^3\dddot{S}$.

Diejenigen, welche sich der Punkte für die Sauerstoffatome nicht bedienen, und die Zahlen der Atome rechts unter die Symbole setzen, verbinden Säure und Basis durch einen Punkt. Des Vergleiches wegen fügen wir hier die Formeln jener kieselsauren Salze nach dieser Schreibart hinzu:

Vierfach	$= RO \cdot 4SiO_3$	oder	$R_2O_3 \cdot 12SiO_3$
Dreifach	$= RO \cdot 3SiO_3$		$R_2O_3 \cdot 9SiO_3$
Zweifach	$= RO \cdot 2SiO_3$		$R_2O_3 \cdot 6SiO_3$
Anderthalbfach	$=2RO \cdot 3SiO_3$		$2R_2O_3 \cdot 9SiO_3$
Vierdrittelfach	$=3RO \cdot 4SiO_3$		$R_2O_3 \cdot 4SiO_3$
Neutral	$= RO \cdot SiO_3$		$R_2O_3 \cdot 3SiO_3$
Zweidrittel	$=3RO \cdot 2SiO_3$		$R_2O_3 \cdot 2SiO_3$
Halb	$=2RO \cdot SiO_3$		$2R_2O_3 \cdot 3SiO_3$
Drittel	$=3RO \cdot SiO_3$		$R_2O_3 \cdot SiO_3$
Viertel	$=4RO \cdot SiO_3$		$4R_2O_3 \cdot 3SiO_3$
Sechstel	$=6RO \cdot SiO_3$		$2R_2O_3 \cdot SiO_3$
Neuntel	$=9RO \cdot SiO_3$		$3R_2O_3 \cdot SiO_3$

Es leuchtet ein, dafs diese Formeln minder kurz und übersichtlich als die ersten sind.

In Verbindungen dritter Ordnung, z. B. Doppelsalzen, trennt man die einzelnen Glieder stets durch ein +Zeichen, und setzt, wenn dies schon bei denen zweiter Ordnung geschehen war, diese in Parenthesen. Eine vor einer solchen Parenthese stehende Zahl multiplicirt alle in derselben befindliche Glieder. Z. B. der Feldspath, eine Verbindung von 1 At. neutralem kieselsaurem Kali mit 1 At. neutraler kieselsaurer Thonerde, ist $=\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{Si}}+\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}\dddot{\mathrm{Si}}^3$. Die Verbindung von 1 At. Kaliumeisencyanür und 1 At. Baryumeisencyanür, welche durch Zersetzung des ersteren und eines Barytsalzes entsteht, ist $=(2\mathrm{K\bar{C}y}+\mathrm{Fe\bar{C}y})+(2\mathrm{Ba\bar{C}y}+\mathrm{Fe\bar{C}y})$. Eine Art Berlinerblau, welche aus 1 At. Kaliumeisencyanür und 2 At. Eisencyanid-cyanür besteht, ist $=(2\mathrm{K\bar{C}y}+\mathrm{Fe\bar{C}y})+2(2\mathrm{Fe\bar{C}y}^3+3\mathrm{Fe\bar{C}y})$. Die Zahl 2 vor der letzten Parenthese zeigt an, dafs 4 At. Eisencyanid und 6 At. Eisencyanür im zweiten Gliede enthalten sind, oder $2\cdot2\cdot2=8$ At. Eisen im Cyanid, und $2\cdot3=6$ At. Eisen im Cyanür; oder $2\cdot2\cdot2\cdot3=24$ At. (d. h. einfache) $=12$ Aeq. Cyan im Cyanid und $2\cdot3\cdot2=12$ At. $=6$ Aeq. Cyan im Cyanür. Man ersieht aus ihr, dafs das Verhältnifs des Eisens in beiden Cyanüren $=8:6$, das des Cyans $=24:12=2:1$ ist. Ebenso zeigt sie, dafs sich die Menge des Cyans im Eisencyanür des ersten und zweiten Gliedes $=1:6$, die im Cyankalium und Eisencyanid $=4:24$, also ebenfalls $=1:6$ verhält. Betrachtungen dieser Art zeigen recht augenfällig den Nutzen der chemischen Formeln.

Nach der zweiten Schreibart würde die zuletzt angeführte Formel sich in folgende verwandeln:

$$(2\mathrm{KCy_2}\cdot\mathrm{FeCy_2})+2(2\mathrm{Fe_2Cy_6}\cdot3\mathrm{FeCy_2})$$

Betrachtet man die Formel des krystallisirten Alauns, welcher aus 1 At. schwefelsaurem Kali, 1 At. schwefelsaurer Thonerde und 24 At. Wasser besteht,

$$\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}+\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}\dddot{\mathrm{S}}^3+24\dot{\overline{\mathrm{H}}},$$

so liest man darin mit gröfster Leichtigkeit, dafs die Thonerde 3mal so viel Sauerstoff als das Kali, die gesammte Schwefelsäure 3mal so viel als die Basen (das Verhältnifs ist $3+9=12:3+1=4$), 12mal so viel als das Kali, 4mal so viel als

die Thonerde, und halb so viel als das Wasser enthält; daſs letzteres 24mal so viel Sauerstoff als das Kali und 8mal so viel als die Thonerde enthält.

Wenn in einer Verbindung ein Körper zum Theil durch einen anderen isomorphen ersetzt ist (vgl. den Abschnitt von der Isomorphie), so stellt man beide unter einander und umschlieſst sie durch eine Klammer. Dabei ist jedoch zu bemerken, daſs beide Symbole zusammen nur so viel Atome anzeigen, als jedes für sich; z. B. neutrale kieselsaure Kalkerde, in der ein Theil der Kalkerde durch Eisenoxydul ersetzt ist, wird durch

$$\left.\begin{array}{l}\dot{Ca}\\ \dot{Fe}\end{array}\right\}\dddot{Si}$$

bezeichnet, wo nicht 2 At. Basis gegen 1 At. Säure vorhanden sind, weil dies kein neutrales Salz sein würde. Oder: drittel kieselsaure Kalkerde, wobei eine solche Ersetzung stattfindet,

$$\left.\begin{array}{l}\dot{Ca}^3\\ \dot{Fe}^3\end{array}\right\}\dddot{Si},$$

wobei gleichfalls nur 3 At. Basis im Ganzen vorhanden sind. Hat man aber 3 At. neutraler kieselsaurer Kalkerde, so ist die Formel:

$$3\left.\begin{array}{l}\dot{Ca}\\ \dot{Fe}\end{array}\right\}\dddot{Si},$$

und betrifft sie 3 At. drittel kieselsaure Kalkerde, so ist sie:

$$3\left.\begin{array}{l}\dot{Ca}^3\\ \dot{Fe}^3\end{array}\right\}\dddot{Si},$$

wodurch in jener nicht 6 At. Basen, sondern nur 3 At., in dieser nicht 18 At., sondern nur 9 At. derselben angezeigt werden.

In allen diesen Fällen ist keine Rücksicht auf die relativen Mengen beider Basen genommen. Da der atomistischen Theorie gemäſs keine Ersetzung in unbestimmten Verhältnissen, sondern nur nach Atomen stattfinden kann, so kann man eigentlich nicht sagen, daſs in 1 Atom eine solche partielle Ersetzung stattfinde. Ist z. B. in einer neutralen Verbindung von Kieselsäure und Kalkerde, worin ein Theil der letzteren durch Eisenoxydul vertreten wird, d. h. wo der Sauerstoffge-

halt beider Basen zusammen $\frac{1}{3}$ von dem der Kieselsäure beträgt, die relative Menge jener beiden von der Art, dafs sie gleichviel Sauerstoff enthalten, so ist ihre relative Anzahl von Atomen $=1:1$. Da nun im Ganzen nur 1 At. Basis vorhanden sein kann, so mag man in diesem Fall sich vorstellen, dafs 2 At. des Salzes vorhanden seien, in denen 1 At. Kalkerde und 1 At. Eisenoxydul enthalten ist. Will man aber dies Verhältnifs auch in der Formel angeben, so kann man sie entweder:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\dddot{Si}\\ \dot{Fe}\dddot{Si}\end{matrix}\right\}\text{ oder }\left.\begin{matrix}\tfrac{1}{2}\dot{Ca}\\ \tfrac{1}{2}\dot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{Si}$$

schreiben, wobei im letzteren Fall der Bruch $\frac{1}{2}$ nicht die Anzahl von Atomen (denn $\frac{1}{2}$ Atom ist etwas Undenkbares), sondern nur die relative Menge der isomorphen Körper angeben soll.

Das bisher Angeführte betraf vorzugsweise die unorganischen Verbindungen, deren Constitution wir mit gröfserer Sicherheit zu kennen glauben, als die der organischen Verbindungen. Für diese letzteren hat man im Allgemeinen zweierlei Formeln, empirische und rationelle; in jenen stellt man die Elemente unmittelbar zusammen, und bezeichnet sie durch die relative Anzahl von Atomen, wie der Versuch sie gegeben hat; in dieser liefert man ein Bild ihrer wahrscheinlichen Constitution, indem man sie als binäre Verbindungen darstellt, bestehend aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Radikal oder Element.

So ist die empirische Formel des Aethers $=C^4H^{10}O$, welche weiter nichts sagt, als dafs sich im Aether die Anzahl der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome $=4:10:1$ verhalte. Die rationelle Formel des Aethers hingegen ist $C^4H^{10}+O$ oder $\dot{Ae}$, weil man angenommen hat, dafs er das Oxyd eines aus 4 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff bestehenden und Aethyl genannten Radikals sei.

Das Atom der organischen Säuren pflegt man durch den Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens, über welchen man das $-$ Zeichen setzt, anzudeuten. Ein Atom Essigsäure $=C^4H^6O^3$ ist $=\bar{A}$; 1 At. Ameisensäure $=C^2H^2O^3$ ist $=\bar{F}$.

Auf ähnliche Art erhalten die Pflanzenbasen ein $+$ Zeichen. Morphin $= \overset{+}{Mo}$; Strychnin $= \overset{+}{St}$. Doch sind diese Zeichen nur der Ausdruck einer empirischen Formel, denn wenn die Essigsäure als Acetylsäure, die Ameisensäure als Formylsäure betrachtet wird, so ist jene $= C^4H^6 + O^3 = \dddot{A}c$, diese $= \dddot{F}$.

Um in diesen Formeln die Zusammensetzung des Radikals gleichzeitig im Auge zu behalten, setzt **Berzelius** die Zahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome vor das Zeichen des Radikals, jene oben, diese unten. So ist Acetyl $= C^4H^6$ ${}^{4}_{6}Ac$; Essigsäure mithin $= {}^{4}_{6}\dddot{A}c$. Formyl $= C^2H^2$ ist $= {}^{2}_{2}F$, und Ameisensäure $= {}^{2}_{2}\dddot{F}$. Die Aetherschwefelsäure, welche aus 1 At. Aether, 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Wasser besteht, sieht man als eine Verbindung von schwefelsaurem Aethyloxyd und Schwefelsäurehydrat an, und schreibt sie demgemäſs ${}^{4}_{10}\dot{A}e\dddot{S} + \dot{\text{Ħ}}\dddot{S}$; das ätherschwefelsaure Kali $= {}^{4}_{10}\dot{A}e\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$ u. s. w.

Bei der anerkannten Nothwendigkeit der chemischen Zeichen und Formeln, welche in neuerer Zeit ein wirkliches Bedürfniſs in der Chemie geworden sind, wird die im Vorstehenden gegebene Auseinandersetzung ihres Gebrauches gewiſs nicht überflüssig erscheinen. Wie man jedoch jede durch einen analytischen Versuch gefundene Zusammensetzung in eine Formel einkleidet, dies werden wir in einem späteren Abschnitt, der von der Anwendung der Stöchiometrie handelt, erörtern.

Achter Abschnitt.

Das Verhältniſs von Atom und Volum bei einfachen Körpern.

1. Atom und Volum bei einfachen gasförmigen Körpern.

Wir haben bereits der Entdeckung **Gay-Lussac's** erwähnt, daſs sich gasförmige Körper stets nach sehr einfachen

Raumverhältnissen mit einander verbinden (vgl. S. 142.) Bei der Frage nach dem Grund dieser Erscheinung mufste man nothwendig zu der Idee geleitet werden, dafs in gleichen Raumtheilen der Gase stets eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten sei. Denn es ist ein bekanntes physikalisches Gesetz, dafs alle Gasarten durch eine gleiche Wärmemenge um dieselbe Gröfse sich ausdehnen, was darin begründet zu sein scheint, dafs das Volum eines Atoms der verschiedenen gasförmigen Körper gleich grofs ist. Da wir Grund haben, zu glauben, dafs die Atome der Gase in einem beträchtlichen Abstand von einander stehen, und ihre gegenseitige Repulsion ihre materielle Anziehung überwiegt, so mag diese Repulsion bei der nämlichen Temperatur für alle gleich grofs sein.

Dieser Annahme zufolge stehen bei allen Gasen die Volume in gleichem Verhältnifs zu der Anzahl der Atome, so dafs zwei Gase, in dem Volumverhältnifs von 2 : 1 vermischt, auch in dem Verhältnifs von 2 At. : 1 At. vermischt sind. Wenn also das Wasser im Gaszustande aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas besteht, so besteht es zugleich aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff.

Ferner folgt hieraus unmittelbar, dafs das Verhältnifs des specifischen Gewichts der Gase zugleich das Verhältnifs ihrer Atomgewichte sein mufs. Ein Gas, dessen specifisches Gewicht doppelt so grofs ist als das eines anderen, d. h. von dem ein bestimmtes Volum doppelt so viel wiegt als ein gleiches Volum eines anderen, mufs auch ein doppelt so grofses Atomgewicht als dieses haben; denn in beiden Volumen sind gleich viel Atome enthalten. Man nehme an, dafs z. B. 1000 At. beider Gase in diesen gleichen Volumen enthalten seien, so ist klar, dafs wenn das Volum des einen doppelt so viel wiegt, als das des anderen, der Grund kein anderer sein kann, als dafs jedes einzelne Atom des ersten doppelt so schwer ist als das des zweiten.

Ein Beispiel mag dies näher erläutern. Die specifischen Gewichte von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas verhalten sich wie die Zahlen 0,0688 und 1,1026, d. h. = 1 : 16. Ein bestimmtes Volum von Sauerstoffgas ist also 16mal schwerer als ein gleiches Volum Wasserstoffgas. Es mufs folglich das Ge-

wicht eines Sauerstoffatoms 16mal so grofs sein als das eines Wasserstoffatoms. Bekanntlich verhalten sich die Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff =100:6,24, d. h. 16:1.

Da 1 Aeq. Wasserstoffgas = 2 At. ist, so sind beide Gase in dem Verhältnifs gleicher Aequivalente gemischt, wenn man 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas mischt.

Das specifische Gewicht des Stickgases ist =0,976, das des Wasserstoffgases =0,0688; das Gewicht gleicher Volume beider Gase steht also in dem Verhältnifs von 14,2:1; Stickgas ist 14,2mal schwerer als Wasserstoffgas. Dies mufs auch das Gewichtsverhältnifs ihrer Atome sein. Und in der That ist 1 At. Stickstoff =88,5, 1 At. Wasserstoff =6,24, wo 6,24 : 88,5 = 1 : 14,2.

Da 1 Aeq. Stickstoff ebenfalls =2 At. ist, so enthält eine Mischung von Stickgas und Wasserstoffgas zu gleichen Volumen beide Gase sowohl in dem Verhältnifs gleicher Aequivalente als auch gleicher Atome.

Alle diese Beziehungen zwischen dem specifischen und dem Atomgewicht der Gase übersieht man mit einem Blick, wenn man die ersteren nicht, wie dies gewöhnlich geschieht, auf das Gewicht der atmosphärischen Luft (=1), sondern auf das des Sauerstoffs (=100 gesetzt) bezieht, was überhaupt in jeder Beziehung zweckmäfsiger sein würde. Diese Reduktion ist sehr leicht; sie geschieht, indem man das spec. Gew. der verschiedenen Gase durch dasjenige des Sauerstoffs dividirt, und das Produkt mit 100 multiplicirt; denn es verhält sich das spec. Gew. eines Gases zu dem des Sauerstoffgases wie die zu suchende Zahl zu 100.

Das spec. Gew. des Sauerstoffgases ist = 1,1026. Nun ist z. B. das des Wasserstoffgases = 0,0688.

$$\frac{0,0688}{1,1026} \cdot 100 = 6,24.$$

Das spec. Gew. des letzteren ist also = 6,24 (d. h. wenn das des Sauerstoffgases = 100 ist).

Das spec. Gew. des Chlorgases ist =2,44. Es ist nun

$$\frac{2,44}{1,1026} \cdot 100 = 221,3.$$

Das spec. Gew. des Chlors ist also = 221,3.

Aequivalente dieser Gase.

	Specifisches Gewicht Atm. Luft = 1.	Sauerst. = 100.	Atomgew.	Aequivalent.
Sauerstoffgas	1,1026	100	100	100
Wasserstoffgas	0,0688	6,24	6,24	12,48
Stickgas	0,976	88,53	88,5	177,0
Chlorgas	2,44	221,3	221,3	442,6
Bromgas	5,393	489,2	489,2	978,4
Jodgas	8,701	789,75	789,75	1579,5

Bei allen diesen Gasen ist also das Gewicht eines Volums (das spec. Gew.) zugleich das Gewicht eines Atoms. Gleiche Volume enthalten eine gleiche Anzahl von Atomen. Mit Ausnahme des Sauerstoffs ist aber das Aequivalent = 2 Atomen.

Wenn sich also bei diesen gasförmigen Stoffen die Identität des specifischen und des Atomgewichts ergab, so kam dies daher, dafs wir angenommen hatten, gleiche Volume dieser Gase enthielten eine gleiche Anzahl Atome. Sehen wir nun, ob sich diese Annahme auch für alle anderen einfachen Stoffe im Gaszustande bestätigt.

Ehe wir dazu übergehen, sei es erlaubt, der Methoden zu gedenken, nach welchen man überhaupt das specifische Gewicht der Gase bestimmt. Bei denjenigen, welche ihren gasförmigen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur bewahren (den permanenten Gasen) ist dies sehr einfach. Man macht ein Gefäfs (einen mit einem Hahn versehenen Glasballon) luftleer, und wägt es. Man füllt es hierauf mit dem Gase, welches natürlich ganz trocken und absolut rein sein mufs, und wägt das Ganze. Hierauf macht man es von neuem luftleer, und füllt es mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, je nachdem man die eine oder das andere zur Einheit oder zum Vergleich wählt, und wägt nochmals. Das Gewicht beider Gase giebt unmittelbar das Verhältnifs ihres spec. Gewichts. Bei diesen Versuchen müssen jedoch der Luftdruck und die Tem-

peratur sich nicht geändert haben, oder es wird deshalb eine Correktion der Versuche nöthig. Am besten ist es, der Uebereinstimmung wegen, nach bekannten Formeln den Luftdruck auf den mittleren am Meere (760 Millimeter), und die Temperatur auf 0^0 zu reduciren.

Viel schwieriger wird die Bestimmung des spec. Gew. des Gases bei solchen Körpern, welche diesen Aggregatzustand erst in höherer Temperatur annehmen, und die Schwierigkeiten wachsen mit steigender Temperatur. Wir verdanken Dumas und Mitscherlich die besten Methoden für diesen Fall, und wir werden auch weiterhin die Angaben dieser Chemiker bei unseren Vergleichen benutzen. Jene Methoden beschreiben wir indessen hier nur ganz kurz, und verweisen den Leser auf die Literatur dieses Abschnitts am Schlusse des Werkes.

In eine Glaskugel mit enger Oeffnung bringt man etwas von der Substanz, welche im Gaszustande gewogen werden soll, und erhitzt das Ganze in einem passenden Bade von Wasser, Chlorzink, Oel oder leichtflüssigem Metall, je nach der Temperatur, bei welcher die Umwandlung in Gas erfolgt. Mittelst genauer Thermometer mifst man diese Temperatur, erhöht sie jedoch etwas über jenen Punkt, und setzt die Operation so lange fort, bis die ganze Menge der Substanz sich in Gas verwandelt hat, von dem ein Theil durch die vorher zu einer Spitze ausgezogene Oeffnung der Kugel entweicht. Alsdann schmilzt man jene zu, und beobachtet zu gleicher Zeit die Temperatur des Bades, so wie den Barometerstand. Nach dem Erkalten wägt man die Kugel, und bricht hierauf die Spitze unter Quecksilber ab, welches alsdann hineindringt, und den ganzen Raum der Kugel ausfüllt, gewöhnlich bis auf eine kleine Blase von atmosphärischer Luft, welche durch das Gas nicht vollkommen ausgetrieben war. Die Menge des Quecksilbers bestimmt man hierauf dem Gewicht oder dem Mafse nach, und da sein Volum dem des Gases gleich ist, so läfst sich aus seinem Volum das Gewicht eines gleich grofsen Volums atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas leicht berechnen. Dieses Gewicht, verglichen mit dem des Gases, giebt das spec. Gew. des letzteren.

Wählen wir nun zunächst den Schwefel, um zu sehen,

ob sein spec. Gew. im Gaszustande (bezogen auf das des Sauerstoffs und dies = 100) mit seinem anderweitig bestimmten Atomgewicht übereinstimmt.

Das spec. Gew. des Schwefelgases ist, wenn das der atmosphärischen Luft = 1 ist, nach Dumas = 6,55 und nach Mitscherlich = 6,9. Verfahren wir nun wie früher, und berechnen das spec. Gew. des Schwefelgases, wenn das des Sauerstoffgases = 100 ist, so haben wir, mit Zugrundelegung der von Dumas gefundenen Zahl:

$$\frac{6,55}{1,1026} \cdot 100 = 594, \ldots.$$

Das spec. Gew. des Schwefelgases ist folglich in diesem Fall = 594, d. h. ein bestimmtes Volum desselben wiegt 5,94 mal so viel als ein gleiches Volum Sauerstoffgas. Diese Zahl 594 mufs nun zugleich das Gewicht eines Atoms Schwefel sein, wenn dieser Körper sich wie Wasserstoff, Stickstoff, Chlor u. s. w. verhält. Untersuchen wir daher, wie man anderweitig das Atomgewicht des Schwefels bestimmt, und welchen Werth es erhält.

Die Schwefelsäure enthält 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff, theils wegen Isomorphie mit gewissen anderen Säuren, theils weil sie dreimal so viel Sauerstoff als die niedrigste Oxydationsstufe des Schwefels enthält, und ihre Sättigungscapacität zugleich $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts ist. Kennt man die Zusammensetzung der Schwefelsäure dem Gewichte nach, so ergiebt sich das Gewicht eines Atoms Schwefel, weil dies gerade diejenige Menge ist, die mit 300 Th. (= 3 At.) Sauerstoff verbunden ist. Die Zusammensetzung der Schwefelsäure ist nun von Berzelius auf folgende Art bestimmt worden. 100 Th. metallisches Blei, zuerst mit Salpetersäure oxydirt, und alsdann mit Schwefelsäure behandelt, liefern 146,44 Th. schwefelsaures Bleioxyd; es sind also 46,44 Th. Schwefel und Sauerstoff, letzterer zur Oxydation des Schwefels sowohl wie des Bleis hinzugekommen. Nun weifs man aus anderweitigen Versuchen (Reduktion von Bleioxyd durch Wasserstoffgas), dafs 100 Th. Blei, um sich in Bleioxyd zu verwandeln, 7,725 Th. Sauerstoff bedürfen. Da aber im schwefelsauren Bleioxyd, gleichwie in allen neutralen schwefelsauren Salzen, die Säure drei-

mal soviel Sauerstoff enthält als die Basis, so enthält die mit 107,725 Th. Bleioxyd verbundene Quantität Schwefelsäure, welche = 46,44 — 7,725 = 38,715 ist, 3 · 7,725 = 23,175 Th. Sauerstoff, so dafs die Menge des Schwefels 38,715 — 23,175 = 15,54 ist. Wenn nun 23,175 Theile Sauerstoff sich mit 15,54 Th. Schwefel verbinden, so verbinden sich 300 Th. Sauerstoff (= 3 At.) mit 201,16 Th. Schwefel (= 1 At.). Das Atomgewicht des Schwefels ist folglich = 201,16.

Während also das Gewicht eines Volums Schwefel im Gaszustande = 594 ist, so ist das Gewicht eines Atoms Schwefel = 201. Jene Zahl ist aber so nahe = 3 · 201 = 603, als man es von dem Versuche erwarten kann, und es folgt mithin, dafs das Gewicht eines Volums Schwefel im Gaszustande gleich dem Gewicht von 3 Atomen ist. Da das Gewicht eines gleich grofsen Volums Sauerstoffgas = 1 At. ist, so mufs derselbe Raum, welcher z. B. 100 Sauerstoffatome fafst, 300 Schwefelatome aufnehmen können.

Die im Vorigen gemachte Annahme, dafs in gleichen Volumen aller gasförmigen Körper eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten sei, ist also nicht allgemein gültig. Denn wollte man sie auch für den Schwefel gelten lassen, so müfste man das bisherige Atomgewicht desselben verdreifachen; was bis jetzt 1 At. Schwefel war, würde dann nur $\frac{1}{3}$ eines Atoms, wenn man so sagen darf, sein, oder 3 At. würden erst 1 At. bilden, denn nur dann würde das Gewicht von 1 At. (= 3 · 201) dem Gewicht von 1 Vol. des Gases gleich sein. Diese Ansicht ist indessen bisher von Niemand durchgeführt worden, weil sie zu höchst unwahrscheinlichen Folgerungen führt. So würde alsdann z. B. die Schwefelsäure aus 1 At. Schwefel und 9 At. Sauerstoff, die schweflige Säure aus 1 At. Schwefel und 6 At. Sauerstoff, die Unterschwefelsäure selbst aus 2 At. Schwefel und 15 At. Sauerstoff bestehen, was wohl keiner Widerlegung bedarf.

Wiewohl also beim Schwefel zwischen dem Gewicht von Atom und Volum im Gaszustande keine Identität stattfindet, so besteht doch ein ganz einfaches Verhältnifs zwischen beiden, nämlich das von 1 : 3.

Der Schwefel ist indessen nicht der einzige Körper, bei

welchem diese einfache Beziehung zwischen Atom und Gasvolum stattfindet. Die Bestimmungen des spec. Gew. vom Phosphor, Arsenik und Quecksilber in Gasform haben sie auch für diese Stoffe nachgewiesen.

Das spec. Gewicht des gasförmigen Phosphors ist nach Dumas $= 4{,}388$, nach Mitscherlich $= 4{,}58$. Legen wir die erste Zahl zum Grunde, und beziehen wir es auf das $= 100$ gesetzte des Sauerstoffgases, so ist es $= \frac{4{,}388}{1{,}1026} \cdot 100 = 398$. Nun wiegt 1 At. Phosphor, nach anderweitigen Bestimmungen, 196, und 392 ist fast genau $= 2 \cdot 196 = 392$, so dafs das Gewicht von 2 At. Phosphor dem Gewicht von 1 Vol. Phosphorgas gleich ist. Da ein gleiches Volum Sauerstoffgas $=$ 1 At. ist, so nehmen 2 Phosphoratome den Raum von 1 Sauerstoffatom ein.

Beim Arsenik ist das spec. Gew. des Gases nach Mitscherlich $= 10{,}65$, und, bezogen auf das des Sauerstoffs $= \frac{10{,}65}{1{,}1026} \cdot 100 = 966$, während 1 At. Arsenik nach anderweitigen Bestimmungen $= 470$ ist. 966 ist aber $= 2 \cdot 470 = 940$, so dafs, gleichwie beim Phosphor, 1 Vol. Arsenikgas $= 2$ At. ist.

Vom Phosphor gleich wie vom Arsenik machen 2 At. ein Aequivalent aus; hier ist also das Gewicht eines Gasvolums $=$ dem Gewicht von 1 Aequivalent, und wenn man dies zugleich als 1 At. betrachtete, so würde bei beiden Körpern spec. Gew. im Gaszustande und Atomgewicht gleich sein, so wie dies beim Sauerstoff der Fall ist. Dann wäre die Phosphorsäure aus 1 At. Phosphor und 5 At. Sauerstoff, die Arseniksäure ganz analog zusammengesetzt. Eine solche Folgerung würde nicht das Unwahrscheinliche wie jene beim Schwefel haben.

Betrachten wir endlich diese Verhältnisse beim Quecksilber, dessen Gas nach Mitscherlich ein spec. Gew. $= 7{,}03$ hat, was, bezogen auf das des Sauerstoffs, $= \frac{7{,}03}{1{,}1026} \cdot 100 = 637$ ist. Nun wiegt aber 1 At. Quecksilber 1265,8, was so ziemlich das Doppelte jener Zahl ist; denn $2 \cdot 637 = 1274$. Das Quecksilber verhält sich also dem Phosphor und Arsenik ge-

rade entgegengesetzt. Das Gewicht von 2 Vol. seines Gases ist = dem Gewicht von 1 Atom; ein Quecksilberatom ist doppelt so schwer, als 1 Vol. dieses Metalls in Gasform. Und da ein dem letzteren gleiches 1 Sauerstoffatom fafst, so nimmt ein Quecksilberatom den Raum von 2 Sauerstoffatomen ein. Angenommen, dafs in einem Kubikzoll Sauerstoffgas 1000 Sauerstoffatome Platz fänden, so würde derselbe Raum schon durch 500 Quecksilberatome ausgefüllt werden.

Wollte man auch beim Quecksilber Atomgewicht und specifisches Gewicht gleich setzen, so müfste das, was bisher 1 At. Quecksilber war, = 2 At. sein. Dann wäre z. B. das Quecksilberoxyd nicht mehr 2Hg+O, sondern 4Hg+O, das Oxyd nicht Hg+O, sondern 2Hg+O, was sich nicht vertheidigen läfst.

Es würde sehr interessant sein, auch bei anderen einfachen Körpern das spec. Gew. im Gaszustande zu bestimmen, was gleichwohl bis jetzt nicht gelungen ist.

Fassen wir nun die im Vorigen am Schwefel, Phosphor, Arsenik und Quecksilber gemachten Erfahrungen zusammen, so ergiebt sich, dafs, verglichen mit dem Sauerstoff, gleiche Volume dieser Körper in Gasform keineswegs eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, sondern dafs den Raum, den 100 Sauerstoffatome einnehmen, 300 Schwefelatome, 200 Phosphor- oder Arsenikatome und nur 50 Quecksilberatome ausfüllen. Vermischt man 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Schwefelgas, so hat man sie in dem Verhältnifs von 1 At. des ersteren und 3 At. des letzteren vermischt. Will man also ein Gemisch aus gleichviel Atomen haben, so mufs man 3 Vol. Sauerstoff mit 1 Vol. Schwefelgas zusammenbringen, und um sie in dem Verhältnifs von 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff zu haben, mufs das Gemenge aus 1 Vol. Schwefelgas und 9 Vol. Sauerstoffgas bestehen. Dies ist daher auch die Zusammensetzung der Schwefelsäure im Gaszustande dem Volum nach, wiewohl diese 10 Vol. nach erfolgter Verbindung nur 6 Vol. ausmachen. Denn es ist (atmosphärische Luft = 1 gesetzt):

1 Vol. schwefelsaures Gas = 3,01 (Mitscherlich),
6 Vol. folglich = 18,06. Ferner ist

1 Vol.	Schwefelgas	= 6,90
9 -	Sauerstoffgas	= 9,9234
		16,8234

so dafs das Resultat des Versuches nur etwas gröfser als das berechnete ist.

Vermischt man gleiche Volume Schwefel- und Quecksilbergas, so hat man 6 At. Schwefel gegen 1 At. Quecksilber, denn der nämliche Raum würde, mit Sauerstoffgas gefüllt, 2 At. desselben enthalten. 1 Vol. Schwefelgas enthält folglich 6mal so viel Atome als ein gleiches Volum Quecksilbergas Quecksilberatome enthält.

Wir finden also, dafs es kein allgemein gültiges Gesetz sei, dafs gleiche Volume der Körper in Gasform eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, wie man es früher anzunehmen geneigt war, und wie man es für die permanenten Gase und einige ähnliche Stoffe, d. h. für Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Jod und Brom, so wie für Phosphor und Arsenik, noch jetzt annimmt, und woraus, wie dies von uns schon früher bemerkt wurde, die Spaltung des Aequivalents der letzgenannten Körper (mit Ausnahme des Sauerstoffs) in 2 einfache Atome hervorgegangen ist. Es möchte daher vielleicht zweckmäfsiger sein, auch bei diesen Aequivalent und Atom gleichzusetzen, d. h. anzunehmen, dafs 2 Vol. Wasserstoffgas Stickgas, Chlor u. s. w. 1 At. ausmachen, gerade so, wie dies beim Quecksilber der Fall ist. Dann würden die Doppelatome fortfallen, und die atomistische Zusammensetzung vieler wichtigen Verbindungen wäre eine ganz einfache.

Das Wasser wäre dann = 1 At. Wasserstoff + 1 At. Sauerstoff, $= H + O$ oder $\dot{H}$ (wo $H = 12{,}48$), das Chlorkalium $= K\,Cl$ (wo $Cl = 442{,}6$); die Salpetersäure $= N + 5\,O$ oder $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ (wo $N = 177$); die Chlorsäure $= Cl + 5\,O$ oder $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ u. s. w.

Stellen wir nun das spec. Gewicht, das Atomgewicht, und das Verhältnifs beider für die im Vorigen betrachteten Körper, mit Rücksicht auf die zuletzt gemachte Annahme zusammen, so haben wir:

	Specifisches Gewicht.	Atomgewicht = Aequivalent.	Verhältnifs beider.
Sauerstoff	100,0	100,0	1 : 1
Phosphor	392,29	392,29	1 : 1
Arsenik	940,08	940,08	1 : 1
Wasserstoff	6,24	12,48	1 : 2
Stickstoff	88,53	177,06	1 : 2
Chlor	221,31	442,6	1 : 2
Brom	489,15	978,3	1 : 2
Jod	789,75	1579,5	1 : 2
Quecksilber	632,90	1265,8	1 : 2
Schwefel	603,48	201,16	3 : 1

Aus allen diesen Erfahrungen können wir mithin den Satz ableiten: das Gewicht eines Atoms der verschiedenen einfachen Körper steht zu dem Gewicht eines Volums (dem spec. Gew.) derselben in Gasform in einem sehr einfachen Verhältnifs; beide sind entweder gleich, oder das erste ist 2mal so grofs als das letztere, oder umgekehrt, dieses 3mal so grofs als jenes.

Nimmt man indessen beim Chlor u. s. w. an, dafs 1 Aeq. = 2 Atome sei, so ist jene Tafel folgende:

	Specifisches Gewicht.	Atomgewicht = Aequivalent.	Verhältnifs beider.
Sauerstoff	100	100	1 : 1
Wasserstoff	6,24	6,24	1 : 1
Stickstoff	88,53	88,53	1 : 1
Chlor	221,31	221,31	1 : 1
Brom	489,15	489,15	1 : 1
Jod	789,75	789,75	1 : 1
Phosphor	392,29	196,14	2 : 1
Arsenik	940,08	470,04	2 : 1
Schwefel	603,48	201,16	3 : 1
Quecksilber	632,9	1265,8	1 : 2

Wenn man das Gewicht eines Atoms durch das Gewicht eines Volums (spec. Gew.) dividirt, so erhält man als Quotienten das Atomvolum der Stoffe. Den vorhergehenden Tabellen gemäfs ist dasselbe für jene Gase folgendes:

Arsenik	= 1	$\frac{1}{2}$
Wasserstoff	= 2	1
Stickstoff	= 2	1
Chlor	= 2	1
Brom	= 2	1
Jod	= 2	1
Quecksilber	= 2	2
Schwefel	= $\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$

Der Sinn dieser Zahlen ist leicht verständlich. Das Atomvolum des Schwefels ist $\frac{1}{3}$, d. h. das Volum eines Schwefelatoms (in Gasform) verhält sich zu dem Volum eines Sauerstoffatoms $=\frac{1}{3}:1=1:3$; das Schwefelatom hat ein 3mal geringeres Volum, so daſs in einem Raum, der 100 Sauerstoffatome faſst, 300 Schwefelatome Platz finden. Dies war ja aber das Resultat, zu dem wir vorher gelangten, als wir das spec. Gewicht oder das Gewicht gleicher Volume bei beiden Gasen verglichen. Damals verglichen wir die Anzahl der Atome, welche einen gleichen Raum einnehmen; hier umgekehrt den Raum, welchen eine gleiche Anzahl von Atomen erfüllt.

Nach der jetzt aufgegebenen Hypothese der Volumtheorie, wonach gleiche Volume aller Gase gleich viel Atome enthalten, muſste das Atomvolum bei allen gleich groſs $(=1)$ sein.

Daſs bei zusammengesetzten Gasen Atom und Volum noch weniger gleich sein können, ergiebt sich aus der in den meisten Fällen bei ihrer Verbindung erfolgenden Volumveränderung, wie wir dies schon früher ausführlich erörtert haben.

Es wurde schon vorher darauf aufmerksam gemacht, mit welchen Schwierigkeiten die Bestimmung des spec. Gewichts der nicht beständigen Gase verknüpft sei. Die Zahlen, welche die Versuche ergeben, sind daher stets nur annähernd richtig. Dagegen lassen sich die Atomgewichte der Körper

ein so berechnetes spec. Gewicht wird richtiger ausfallen, als ein direkt beobachtetes. Wäre die Hypothese von der Gleichheit der Atomgewichte und der specifischen Gewichte der Gase allgemein gültig, so würde das Atomgewicht geradezu das spec. Gewicht (Sauerstoff $=100$ gesetzt) ausdrücken; da jenes aber nicht der Fall ist, da nicht immer Gleichheit, sondern oft nur ein einfaches Verhältniſs zwischen dem Gewicht von Atom und Gasvolum stattfindet, so muſs ein Versuch dieses Verhältniſs, wenn auch nur annähernd, gezeigt haben. Mangelt es an solchen Versuchen, so bleiben wir zweifelhaft, ob die für das Atomgewicht gefundene Zahl wirklich das spec. Gewicht ausdrückt, oder ob sie nicht erst mit 2, 3 u. s. w. multiplicirt, oder durch diese Zahlen dividirt werden müsse, um zum spec. Gewicht zu werden.

Wählen wir als Beispiel zunächst den Schwefel. Sein mit groſser Genauigkeit bestimmtes Atomgewicht ist $=201{,}165$, und diese Zahl würde zugleich das spec. Gewicht des Schwefelgases (wenn das des Sauerstoffgases $=100$ ist) ausdrücken, wenn Atom und Gasvolum gleichbedeutend wären. Nehmen wir dies einmal an, und berechnen das spec. Gewicht des Schwefelgases unter der gewöhnlichen Voraussetzung, d. h. unter der, daſs das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft $=1$ ist, so geschieht dies leicht durch die Proportion:

$$100 : 201{,}16 = 1{,}1026 : x,$$

oder: das spec. Gewicht des Sauerstoffgases verhält sich zu dem spec. Gewicht des Schwefelgases, beide verglichen mit atmosphärischer Luft, ebenso wie bei Vergleichung mit Sauerstoffgas selbst. Nun ist $\frac{201{,}16 \cdot 1{,}1026}{100} = 2{,}218$. Das spec. Gewicht des Schwefelgases würde also $=2{,}218$ sein. Es ist aber zu 6,55 gefunden worden, also fast genau 3mal gröſser, und folglich ist es, bezogen auf Sauerstoff, nicht $=201{,}16$, sondern $=3 \cdot 201{,}16 = 603{,}48$, und, bezogen auf atmosphärische Luft, nicht $=2{,}218$, sondern $=3 \cdot 2{,}218 = 6{,}654$. Diese Zahlen : 6,654 und 603,48, welche aus dem Atomgewicht des

Auf ähnliche Art berechnet man das spec. Gewicht des Phosphorgases. Es ist nämlich das Atom des Phosphors = 196,1. Verhielte sich geradezu das Gewicht eines Sauerstoffatoms zu dem Gewicht eines Phosphoratoms wie das spec. Gewicht des Sauerstoffgases zu dem des Phosphorgases, so hätten wir die Proportion:

$$100 : 196,1 = 1,1026 : x \quad x = 2,162.$$

Das spec. Gewicht des Phosphorgases würde also = 2,162 sein. Der direkte Versuch hat aber 4,388 gegeben, also eine Zahl, die etwa doppelt so grofs als jene ist, und da sie als Resultat eines schwierig anzustellenden Versuches nicht ganz genau sein kann, so nimmt man mit Recht $2 \cdot 2,162 = 4,324$ als das spec. Gewicht des Phosphorgases an.

Auf ähnliche Art bestimmt man selbst das spec. Gewicht von Gasen, die man gar nicht kennt. So z. B. das des Fluors, unter der Voraussetzung nämlich, dafs bei diesem Körper, gleichwie bei den übrigen Salzbildern, das Gewicht eines Volums gleich dem eines Atoms, oder das spec. Gewicht gleich dem Atomgewicht sei. Nun ist das Atomgewicht des Fluors = 116,9, das des Sauerstoffs = 100, und das spec. Gewicht desselben = 1,1026. Verhalten sich also die Atomgewichte wie die spec. Gewichte, so haben wir:

$$100 : 116,9 = 1,1026 : x \quad x = 1,289.$$

Das spec. Gewicht des Fluors in Gasform wird also = 1,289 sein, im Fall es nämlich mit Chlor u. s. w. ein gleiches Atomvolum hat.

Auf welche Weise man selbst bei Körpern das spec. Gewicht des Gases berechnen kann, auch wenn diese Körper gar nicht flüchtig sind, und welcher verbreiteten Anwendung ein solches hypothetisches Gewicht fähig ist, davon giebt der Kohlenstoff ein treffendes Beispiel.

Wenn sich 1 Vol. Sauerstoffgas in Kohlensäure verwandelt, so ändert sich das Volum nicht; 1 Vol. Kohlensäure enthält mithin 1 Vol. Sauerstoffgas. Es fragt sich jetzt, wieviel

Volume Kohlenstoffgas sie enthält, und da es nicht wahrscheinlich ist, dafs dies 1 Vol. sei, weil bei Verbindungen der Gase zu gleichen Volumen keine Verdichtung eintritt (vergl. S. 144.), hier aber die 2 Vol. zu 1 Vol. reducirt wären, so nimmt man an, dafs 1 Vol. Kohlensäure aus $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas bestehe. Zieht man nun von dem Gewicht eines Volums Kohlensäure (derem spec. Gew.) das Gewicht eines Volums Sauerstoffgas (sein spec. Gew.) ab, so mufs das Gewicht eines halben Volums Kohlenstoffgas, d. h. das halbe spec. Gew. desselben, übrig bleiben.

Spec. Gew. der Kohlensäure		= 1,524
- -	des Sauerstoffgases	= 1,1026
halbes - -	des Kohlenstoffgases	= 0,4214.

Demnach ist das specifische Gewicht des Kohlenstoffgases $= 2 \cdot 0{,}4214 = 0{,}8428$.

Mittelst dieser Zahl läfst sich nun z. B. das spec. Gew. des Kohlenoxydgases berechnen. Man weifs nämlich, dafs 1 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Kohlenoxydgas liefert; es ist also 1 Vol. Kohlenstoffgas + 1 Vol. Sauerstoffgas = 2 Vol. Kohlenoxydgas. Nun wiegt

1 Vol. Kohlenstoffgas	0,8428
1 - Sauerstoffgas	1,1026
also 2 Vol. Kohlenoxydgas	1,9454

1 Vol. Kohlenoxydgas wiegt mithin $\frac{1{,}9454}{2} = 0{,}9727$, und in der That hat man das spec. Gewicht dieses Gases durch Versuche nahe damit übereinstimmend, nämlich $= 0{,}9678$ gefunden [1]).

1) Diese Zahlen haben in neuester Zeit eine Correction erlitten, in sofern man ihrer Berechnung das Atomgewicht des Kohlenstoffs zum Grunde gelegt hat, welches mit gröfserer Genauigkeit bestimmt werden kann, als das specifische Gewicht der Kohlensäure, aus welchem jene hergeleitet wurden. Wenn nämlich, wie man annimmt, 1 At. Kohlenstoff = 1 Vol. seines Gases ist, so giebt sein Atomgewicht, von Liebig und Redtenbacher zu 75,854 bestimmt (von Berzelius bisher = 76,44 gesetzt), unmittelbar das spec. Gewicht seines Gases an, bezogen auf das = 100 genommene des Sauerstoffgases. Gegen atmosphärische Luft = 1 ist es folglich $= \frac{75{,}854 \cdot 1{,}1026}{100} = 0{,}8363$, wie man sieht, um mehr

2. Atom und Volum bei festen und flüssigen einfachen Körpern.

Die vorhergehenden Betrachtungen haben zu dem Resultat geführt, dafs die Atome gasförmiger einfacher Körper (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) entweder gleiche Volume sind, oder Volume, die zu einander in einem einfachen Verhältnifs stehen. Wir haben bei dieser Gelegenheit den Quotienten aus der Division des Atomgewichts durch das spec. Gewicht (beide auf dieselbe Einheit, nämlich auf den Sauerstoff, welcher $=100$ gesetzt wurde, bezogen), oder das relative Volum der Atome das Atomvolum genannt. Es ist sehr natürlich, dafs man auch bei festen und flüssigen Körpern das Verhältnifs von Atom und Volum untersuchen, d. h. das Atomvolum zu berechnen gesucht hat. Dies ist in neuerer Zeit insbesondere durch Persoz, Kopp und Schröder geschehen.

Erinnern wir uns bei dieser Gelegenheit, dafs der Begriff des Atomvolums sich zunächst auf dem Begriff von Atomgewicht und Dichtigkeit (Volumgewicht) gründet, und dafs letztere das Verhältnifs ausdrückt, in welchem die materielle Masse zum Volum der Körper steht.

Wenn also das Atomgewicht eines einfachen Körpers und sein spec. Gewicht gegeben sind, so erhält man sein Atomvolum, indem man das erstere durch das letztere dividirt. Für alle im Nachfolgenden gegebenen Atomvolume, in sofern sie als Zahlengröfsen einen absoluten Werth haben, ist das $=100$ angenommene Atomgewicht des Sauerstoffs, und das $=1$ gesetzte Volumgewicht (spec. Gew.) des Wassers die Grundlage.

Die Genauigkeit des berechneten Atomvolums hängt natürlich von derjenigen des Atomgewichts und des spec. Gewichts ab. Was das letztere betrifft, so machen wir hier im Voraus darauf aufmerksam, dafs es bei festen und flüssigen Körpern zwar leicht zu bestimmen ist, dafs aber sein Werth,

als 0,1 von dem oben Angeführten differirend. Das spec. Gewicht der Kohlensäure ist demgemäfs $=0{,}4181 \cdot 1{,}1026 = 1{,}5207$.

d. h. die Dichtigkeit der Körper, nicht selten durch mehrere Umstände modificirt wird, und wir kein Mittel haben, den Normalzustand derselben herauszufinden. Aus diesem Grunde, und weil man überhaupt lange Zeit keine Beziehung des spec. Gewichts fester und flüssiger Körper zu ihren chemischen Verhältnissen ahnte, und es deswegen nicht mit der nöthigen Schärfe bestimmte, sind die Angaben über das spec. Gewicht der Körper oft sehr schwankend, so dafs der Werth des Atomvolums dies nicht minder ist.

Das Atomgewicht des Eisens ist =339,21; sein spec. Gew. =7,844; folglich ist sein Atomvolum $=\frac{339,21}{7,844}=43,2$.

Das Atomgewicht des Quecksilbers ist =1265,82; sein spec. Gewicht =13,598, sein Atomvolum folglich $=\frac{1265,82}{13,598}$ =93,1.

Das Atomgewicht des Schwefels ist =201,16; sein spec. Gew. =1,98, sein Atomvolum also $=\frac{201,16}{1,98}=101,6$.

Es ist klar, dafs man aus dem Atomgewicht und dem Atomvolum das spec. Gewicht der Körper berechnen kann; denn wenn man mit A das Atomgewicht, mit V das spec. Gewicht, und mit M das Atomvolum bezeichnet, so ist

$$\frac{A}{V}=M, \text{ folglich } V=\frac{A}{M},$$

das spec. Gewicht ist also gleich dem Atomgewicht, dividirt durch das Atomvolum.

Folgende von Kopp berechnete Tafel giebt die Atomgewichte, ohne die Decimalstellen, und die daraus berechneten Atomvolume nach den zuverlässigsten Bestimmungen des spec. Gewichts.

	Atomgewicht.	Atomvolum.
Antimon	806	120
Arsenik	470	80
Blei	1294	114
Brom	489	160
Chlor (flüssig)	221	160
Chrom	352	69

Iridium	1233	57
Kadmium	697	81
Kalium	490	583
Kobalt	369	44
Kohlenstoff	76	36
Kupfer	396	44
Mangan	346	44
Molybdän	599	69
Natrium	291	292
Nickel	370	44
Osmium	1244	57
Palladium	666	57
Phosphor	196	111
Platin	1233	57
Quecksilber	1266	93
Rhodium	651	57
Schwefel	201	101
Selen	495	115
Silber	1352	130
Tellur	802	128
Titan	304	57
Wismuth	887	90
Wolfram	1183	69
Zink	403	58
Zinn	735	101

Diese Zusammenstellung giebt das interessante Resultat, dafs das Atomvolum mehrerer Körper gleich grofs ist.

So ist bei Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt das Atomvolum 44.

Beim Platin, Iridium, Palladium, Osmium, Rhodium, Titan und Zink ist es = 57 oder 58.

Beim Wolfram, Molybdän und Chrom ist es = 69.

Beim Chlor, Brom und Jod ist es = 160.

Beim Arsenik und Kadmium ist es = 80; beim Zinn und Schwefel = 101.

Metalle der ersten Gruppe isomorph, und die Salzbilder reihen sich auch hier an einander. Interessant ist dabei die Vergleichung einzelner Glieder. Das Atomgewicht des Molybdäns ist die Hälfte von dem des Wolframs; sein spec. Gew. ist es gleichfalls. Das Atomgewicht des Broms ist fast das arithmetische Mittel der Atomgewichte von Jod und Chlor; das spec. Gewicht des (flüssigen) Chlors hat dasselbe Verhältnifs.

Andere Atomvolume scheinen in einem einfachen Verhältnifs zu einander zu stehen. So hat das Kalium das doppelte Atomvolum des Natriums; das Antimon das $1\frac{1}{2}$fache des Arseniks und Kadmiums; Selen und Blei haben das doppelte von dem des Platins, Iridiums u. s. w.

Will man das Atomvolum der festen und flüssigen Körper direkt mit dem der gasförmigen vergleichen, so mufs ihren spec. Gewichten natürlich dieselbe Einheit zum Grunde liegen. Nun bezieht man aber bekanntlich das der ersten auf das des Wassers, das der letzten auf das der atmosphärischen Luft. Da das Wasser 770mal schwerer als die Luft ist, so mufs man das spec. Gewicht fester und flüssiger Körper mit 770 multipliciren, wenn man es auf das der Luft beziehen will. Indessen ist es jedenfalls, wie schon früher erwähnt, zweckmäfsiger, das spec. Gewicht der Gase auf das des Sauerstoffs zu beziehen, und die Einheit desselben $= 100$ zu setzen, so dafs alsdann specifisches und Atomgewicht die nämliche Einheit haben. Welche Vortheile hieraus entspringen, haben wir schon bei Vergleichung beider Faktoren an den Gasen gesehen.

Es ist mithin am zweckmäfsigsten, auch das spec. Gew. fester und flüssiger Körper auf das $= 100$ gesetzte spec. Gew. des Sauerstoffs zu beziehen. Da das spec. Gew. des letzteren sich zu dem der atmosphärischen Luft $= 1{,}1026 : 1$ verhält, so verhält es sich zu dem des Wassers $= 1{,}1026 : 770$ $= 1 : 698$. Man hat also das spec. Gew. fester und flüssiger Körper mit 698 zu multipliciren, wenn ihr spec. Gew. auf das

1 Vol. Sauerstoff 100 wiegt, so wiegt 1 Vol. Kupfer 620871.

Da es uns hier weniger auf die Berechnung der spec. Gewichte in dieser Gestalt, als vielmehr der Atomvolume ankommt, so dürfen wir nur die früher erhaltenen Werthe derselben durch 69800 dividiren, um die Atomvolume dieser Körper mit denen der gasförmigen direkt vergleichen zu können.

Die folgende Tafel giebt diese Werthe für einige der wichtigsten Körper.

	Atomvolum.	Verhältnifs.
Sauerstoff	= 1,000	
Wasserstoff	= 1,000	
Stickstoff	= 1,000	
Chlorgas	= 1,000	437
Chlor, flüssig	= 0,00229	1
Bromgas	= 1,000	437
Brom, flüssig	= 0,00229	1
Jodgas	= 1,000	437
Jod, fest	= 0,00229	1
Schwefelgas	= 0,33333	230
Schwefel, fest	= 0,00145	1
Phosphorgas	= 0,50000	314
Phosphor, fest	= 0,00159	1
Arsenikgas	= 0,50000	435
Arsenik, fest	= 0,00115	1
Quecksilbergas	= 2,00000	1504
Quecksilber, flüssig	= 0,00133	1
Kupfer, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen	= 0,00063	
Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Titan, Zink	= 0,00082	

genau sind, so reichen sie doch für unseren Zweck hin.

Das Atomvolum der Salzbilder in Gasform ist 437mal gröſser als das in fester oder flüssiger Form. Das Volum des Chloratoms vergröſsert sich also bei dem Uebergange des Chlors aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand um das 437fache, und da wir annehmen müssen, daſs das Volum der materiellen Atome selbst unveränderlich ist, so kann sich eine solche Ausdehnung nur auf die Zwischenräume der Atome beziehen. Umgekehrt also erleidet das Chlor, wenn es aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand übergeht, eine 437fache Verdichtung. Beim Arsenik beträgt sie etwa eben so viel, beim Schwefel 230, beim Phosphor 314, beim Quecksilber 1504. Ein Sauerstoffatom hat (einschlieſslich der Zwischenräume) ein 1587mal so groſses Volum als ein Kupfer- (Mangan-, Eisen-, Nickel-, Kobalt-) atom, denn es ist:

$$0{,}00063 : 1 = 1 : 1587.$$

Der Umstand, daſs das Atomvolum der Gase auſserordentlich viel gröſser als das der festen und flüssigen Körper ist, unterstützt die Annahme, daſs die materiellen Atome in den Gasen sehr weit von einander entfernt liegen, so daſs ihr eigentliches körperliches Volum gegen das der sie trennenden Zwischenräume wahrscheinlich eine sehr geringe Gröſse ist.

Diese Andeutungen über das Atomvolum einfacher Körper mögen hier genügen. Wir kommen auf sie bei Betrachtung des Atomvolums von Verbindungen, sowie bei der Isomorphie wieder zurück.

Neunter Abschnitt.

Das Verhältniſs von Atom und Volum in chemischen Verbindungen.

1. In gasförmigen Verbindungen.

Aus dem, was wir früher über die Verbindung der gasförmigen Körper nach einfachen Raumverhältnissen gesagt ha-

sich mit 3 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Ammoniakgas verbindet, so machen diese 2 Vol. nur ein Atom aus.

Aether besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Es sind folglich in ihm 4 Vol. Kohlenstoffgas, 10 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas enthalten. Nun wiegen

4 Vol.	Kohlenstoffgas	= 3,3456	= 4 · 0,8364
10 -	Wasserstoffgas	= 0,6880	= 10 · 0,0688
1 -	Sauerstoffgas	= 1,1026	
		5,1362.	

Es fragt sich nun, entspricht das Atom Aether einem Volum, oder in welchem Verhältnisse steht es überhaupt zu dem Volum?

Wäre 1 At. Aether = 1 Vol. in Gasform, so müſste das spec. Gewicht des Aetherdampfs = 5,1362 sein. Nun ist es aber durch Versuche nur zu 2,586 gefunden worden, was ziemlich genau die Hälfte von jener Zahl ist; denn $\frac{5,1362}{2} = 2,5681$. Dies zeigt also, daſs 1 At. Aether = 2 Vol ist, und daſs bei seiner Bildung 15 Vol. sich zu 2 Vol. condensirt haben.

1 Atom Alkohol besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff, in Gasform folglich aus:

4 Vol.	Kohlenstoffgas	= 3,3456
12 -	Wasserstoffgas	= 0,8256
2 -	Sauerstoffgas	= 2,2052
		6,3764.

Wenn 1 Atom Alkohol = 1 Vol. in Gasform wäre, so müſste das spec. Gewicht des Alkoholdampfs = 6,3764 sein; es ist aber = 1,6133, was nahe $\frac{1}{4}$ von jener Zahl ist, da $\frac{6,3764}{4} = 1,5941$. Mithin haben die 4 + 12 + 2 = 18 Vol. der Bestandtheile 4 Vol. Alkoholdampf gebildet, und 1 At. Alkohol entspricht 4 Vol.

Die Schwefelsäure besteht aus 1 Atom Schwefel und

Gas liefert. 1 Vol. Schwefelgas wiegt aber 6,654, folglich haben wir:

1 At. Schwefel $= \frac{1}{3}$ Vol. $= 2{,}218$
3 - Sauerstoff $= 3$ - $= 3{,}3078 = 3 \cdot 1{,}1026$
$\overline{5{,}5258.}$

Wenn also $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefelgas + 3 Vol. Sauerstoffgas ein Volum Schwefelsäuregas lieferten, so müfste dessen spec. Gewicht $= 5{,}5258$ sein. Es ist aber in der Wirklichkeit nur $= 3{,}01$, also halb so grofs, denn $\frac{5{,}5258}{2} = 2{,}7629$, und da die direkte Bestimmung dieses Gewichts auf dem Wege des Versuches wegen der dabei vorhandenen Schwierigkeiten kein ganz genaues Resultat liefern kann, so betrachtet man 2,7629 als das wahre spec. Gew. des Schwefelsäuregases. $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefelgas und 3 Vol. Sauerstoffgas verbinden sich folglich zu 2 Vol., und 1 At. Schwefelsäure enthält 2 Vol. ihres Gases, gerade dasselbe Verhältnifs, wie wir es zuvor beim Aether antrafen.

Wenn man auf solche Art die Zusammensetzung chemischer Verbindungen in Gasform untersucht, so findet man, dafs 1 At. = 1, 2, 3, 4 Vol. ist.

Bei allen diesen Betrachtungen hätten wir auch, wie dies schon bei den Gasen einfacher Körper geschah, dem spec. Gew. das des Sauerstoffs zum Grunde legen und dies = 100 setzen können, während die Angaben sich auf atmosphärische Luft = 1 beziehen. Da diese Reduktion sehr leicht dadurch geschieht, dafs das gewöhnliche spec. Gew. durch 1,1026 (dem spec. Gewicht des Sauerstoffgases) dividirt, und das Produkt mit 100 multiplicirt wird, so ist z. B. das spec. Gewicht des Schwefelsäuregases in diesem Fall $= \frac{2{,}7629}{1{,}1026} \cdot 100 = 250{,}58$. Nun wiegt 1 At. Schwefelsäure 501,16 (1 At. Schwefel = 201,16 + 3 At. Sauerstoff = 300); wir erhalten folglich das Atomvolum des Schwefelsäuregases, wenn wir das Atomgewicht durch das spec. Gew. dividiren:

fische Gewicht seines Gases $=2{,}5681$, oder, auf das des Sauerstoffs bezogen, $=232{,}89$, das Atomvolum desselben mithin $=\frac{465{,}79}{232{,}89}=2.$

So ist das Atomvolum des **Alkohols** $=\frac{578{,}27}{144{,}57}=4.$ Das Atomvolum giebt also direkt die Anzahl der Volume, die 1 At. der gasförmigen Verbindung entsprechen.

Folgende Tabelle zeigt diese Verhältnisse für einige der wichtigsten Gase und Dämpfe, wobei das spec. Gew. in der angeführten Art berechnet ist.

	Formel.	Spec. Gewicht. Atmosphärische Luft = 1. beobachtet	Spec. Gewicht. Atmosphärische Luft = 1. berechnet	Spec. Gewicht. Sauerst. = 100.	Atomgewicht.	Atomvolum (Anzahl d. At., welche 1 Vol. entsprechen).
Wasser	$H^2 + O$	0,6235	0,6201	56,24	112,48	2
Stickstoffoxydul	$N^2 + O$	1,5204	1,5273	138,52	277,04	2
Stickstoffoxyd	$N + O$	1,0388	1,0393	94,26	188,52	2
Schweflige Säure	$S + O^2$	2,247	2,2116	200,58	401,16	2
Schwefelsäure	$S + O^3$	3,01	2,7629	250,58	501,16	2
Schwefelwasserstoff	$H^2 + S$	1,1912	1,1778	106,82	213,65	2
Phosphorwasserstoff	$H^3 + P$	1,147	1,1846	107,43	214,86	2
Ammoniak	$H^3 + N$	0,5967	0,5912	53,62	107,24	2
Kohlenoxyd	$C + O$	0,9678	0,9695	87,93	175,85	2
Kohlensäure	$C + O^2$	1,5245	1,5208	137,92	275,85	2
Oelbildendes Gas	$H^2 + C$	0,9852	0,974	88,33	88,33	1
Grubengas	$H^4 + C$	0,555	0,5558	50,40	100,81	2
Benzin	$H^{12} + C^{12}$	2,738	2,7156	246,24	985,08	4
Naphtalin	$H^4 + C^5$	4,528	4,4572	404,21	404,21	1
Terpentinöl	$H^8 + C^5$	4,765	4,7324	429,18	429,18	1
Cyan	$N + C$	1,8064	1,8120	164,36	164,36	1
Cyanwasserstoffsäure	$H^2 + N^2C^2$	0,9476	0,9404	85,30	341,20	4
Schwefelkohlenstoff	$C + S^2$	2,645	2,6362	239,09	478,18	2
Chlorwasserstoff	$H^2 + Cl^2$	1,2474	1,2544	113,78	455,14	4

	Formel.	Spec. Gewicht. Atmosphärische Luft = 1. beobachtet	Spec. Gewicht. Atmosphärische Luft = 1. berechnet	Spec. Gewicht. Sauerst. = 100.	Atomgewicht.	Atomvolum (Anzahl d. At., welche 1 Vol. entsprechen).
Jodwasserstoff	$H^2 + J^2$	4,44	4,3849	397,99	1591,98	4
Arsenikwasserstoff	$H^3 + As$	2,695	2,6945	244,38	488,76	2
Schwefelchlorür	$S + Cl$	4,7	4,6584	422,48	422,48	1
Phosphorsuperchlorür	$P + Cl^3$	4,875	4,7419	430,06	860,12	2
Phosphorsuperchlorid	$P + Cl^5$	4,85	4,7881	434,26	1302,77	3
Arseniksuperchlorür	$As + Cl^3$	6,3	6,2518	567,01	1134,02	2
Quecksilberchlorür	$Hg^2 + Cl^2$	8,35	8,1986	743,57	2974,30	4
Quecksilberchlorid	$Hg + Cl^2$	9,8	9,4188	854,23	1708,47	2
Schwefelquecksilber	$Hg + S$	5,95	5,392	489,02	1467,0	3
Arsenige Säure	$As^2 + O^3$	13,85	13,673	1240,1	1240,1	1
Essigsäurehydrat	$C^4\ H^8\ O^4$	2,77	2,7688	251,10	753,31	3
Ameisensäurehydrat	$C^2\ H^4\ O^4$	1,5	1,5896	144,16	576,66	4
Benzoësäurehydrat	$C^{14} H^{12} O^4$	4,27	4,2364	384,19	1536,77	4
Aether	$C^4\ H^{10}\ O$	2,586	2,5681	232,89	465,79	2
Alkohol	$C^4\ H^{12}\ O^2$	1,613	1,5941	144,57	578,27	4
Mercaptan	$C^4\ H^{12}\ S^2$	2,188	2,1518	195,15	780,60	4
Aldehyd	$C^4\ H^8\ O^2$	1,532	1,5253	138,33	553,31	4
Holzgeist	$C^2\ H^8\ O^2$	1,12	1,1071	100,40	401,61	4
Essigäther	$C^8\ H^{16}\ O^4$	3,067	3,0506	276,65	1106,62	4

Bemerkung. Das Kohlenstoffatom ist in dieser Tabelle nach Liebig und Redtenbacher = 75,85 angenommen worden; daraus folgt, unter der gewöhnlichen Annahme, dafs bei ihm Atom und Gasvolum = 1 seien, das spec. Gewicht des Kohlenstoffgases = 0,8364.

1 At. einer Verbindung ist also = 1 Vol. ihres Gases beim ölbildenden Gase, dem Naphtalin, Terpentinöl, Cyan, Chlorschwefel, der arsenigen Säure.

1 At. ist = 2 Vol. Gas beim Wasser, den Oxyden des Stickstoffs, Schwefels, Kohlenstoffs, der Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, Schwefels, Phosphors und Arseniks u. s. w.

1 At. ist = 3 Vol. Gas beim Phosphorsuperchlorid, dem Schwefelquecksilber und der Essigsäure.

1 At. ist = 4 Vol. Gas bei den Wasserstoffsäuren der Salzbilder, dem Quecksilberchlorür, der Ameisen- und Benzoesäure, dem Alkohol, Aldehyd, Holzgeist, Essigäther, Mercaptan u. s. w.

Diese Werthe des Atomvolums lassen auch unmittelbar das Verhältnifs erkennen, in welchem die Volume der Bestandtheile zu dem Volum der Verbindung stehen; sie geben, mit Rücksicht auf die Anzahl der verbundenen Atome, die Volumanzahl der Bestandtheile an, welche in einem Volum der gasförmigen Verbindung enthalten ist.

Z. B. das Atomvolum des Wassers ist 2; 1 At. Wasser ist = 2 Vol. seines Dampfes. Da 1 At. Wasser aus 2 At. Wasserstoff + 1 At. Sauerstoff besteht, so bestehen 2 Vol. Wasserdampf aus 2 Vol. Wasserstoffgas + 1 Vol. Sauerstoffgas; mithin sind 3 Vol. zu 2 Vol. verdichtet, und 1 Vol. Wasserdampf enthält 1 Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas.

1 At. ölbildenden Gases ist = 1 Vol.; 1 At. besteht aus 1 At. Kohlenstoff + 2 At. Wasserstoff; 1 Vol. folglich aus 1 Vol. Kohlenstoffgas + 2 Vol. Wasserstoffgas, welche von 3 Vol. zu 1 Vol. verdichtet sind.

1 At. Alkohol ist = 4 Vol. seines Gases; 1 At. Alkohol = 4 Vol. besteht also aus 4 At. = 4 Vol. Kohlenstoffgas, 12 At. = 12 Vol. Wasserstoffgas und 2 At. = 2 Vol. Sauerstoffgas; diese 18 Vol. sind zu 4 Vol. verdichtet; 1 Vol. Al-

2 Vol. Schwefelsäuregas $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefelgas [1]) und 3 Vol. Sauerstoffgas; diese $3\frac{1}{3}$ Vol. sind zu 2 Vol. verdichtet. 1 Vol. Schwefelsäuregas besteht mithin aus $\frac{1}{6}$ Vol. Schwefelgas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas (vergl. S. 189.)

1 At. Schwefelquecksilber (Zinnober), bestehend aus 1 At. Quecksilber und 1 At. Schwefel, entspricht 3 Vol. seines Gases. 3 Vol. des letzteren bestehen also aus 2 Vol. Quecksilbergas [2]) und $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefelgas; $2\frac{1}{3}$ Vol. sind folglich zu 3 Vol. ausgedehnt, und 1 Vol. Schwefelquecksilbergas enthält $\frac{7}{9}$ Vol. seiner Bestandtheile, nämlich $\frac{2}{3}$ Vol. Quecksilbergas und $\frac{1}{9}$ Vol. Schwefelgas (vergl. S. 145.).

Diese Beispiele werden hinreichen, den Nutzen zu zeigen, welchen die Betrachtung des Atomvolums bei gasförmigen Verbindungen gewährt.

2. Atom und Volum bei festen und flüssigen Verbindungen.

Lange Zeit war man geneigt, zu glauben, daſs zwischen dem spec. Gewicht fester Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung keine Beziehung existire. Dies ist jedoch keinesweges der Fall, und früher schon Boullay, neuerlich Ammermüller, Kopp und Schröder haben die Aufmerksamkeit der Chemiker auf dieses Verhältniſs gelenkt. Wir wollen zunächst eine Reihe von Beispielen mittheilen, und sodann die daraus abgeleiteten Betrachtungen folgen lassen.

Daſs das spec. Gewicht eines Metalloxyds niedriger sein werde als das des Metalls, ist leicht begreiflich, und daſs eine höhere Oxydationsstufe, weil sie mehr Sauerstoff enthält, auch specifisch leichter sein werde, als eine niedere desselben Me-

1) Wie wir früher sahen, ist 1 At. Schwefel = $\frac{1}{3}$ Vol. seines Gases, oder 1 Vol. des letzteren entspricht 3 Atomen.

2) Weil 2 Vol. Quecksilbergas = 1 Atom ist.

talls, scheint ebenso nothwendig zu folgen. Und doch zeigt die Erfahrung nicht selten das Gegentheil.

Vergleichen wir z. B. die spec. Gew. des **Kupfers** und seiner beiden Oxyde. Das spec. Gew. des Kupfers ist $= 8{,}895$; das des **Kupferoxyduls** ($\dot{\mathrm{Cu}}$) $= 5{,}749$; das des **Kupferoxyds**, welches man geringer als jenes erwarten sollte, $= 6{,}4$. Um zu einer Erklärung dieser auffallenden Thatsache zu gelangen, wollen wir untersuchen, wieviel dem Gewichte nach von Kupfer und Sauerstoff in gleichen Volumen beider Oxyde enthalten ist.

Das Gewicht gleicher Volume von Kupfer, Kupferoxydul und Kupferoxyd verhält sich wie die Zahlen 8,895 : 5,749 : 6,4, denn dies ist ja eben die Bedeutung ihres spec. Gewichts. Es fragt sich also zunächst, wieviel Kupfer und Sauerstoff enthalten 5,749 Th. Kupferoxydul, und wieviel von beiden enthalten 6,4 Th. Kupferoxyd? Nun enthalten:

100 Th. Kupferoxydul 88,782 Kupfer + 11,218 Sauerstoff
100 - Kupferoxyd 79,826 - + 20,174 -

und es ist daher

$$\left.\begin{array}{ll}100 : 88{,}782 = 5{,}749 : x & x = 5{,}103 \\ 100 : 11{,}218 = 5{,}749 : x & x = 0{,}646\end{array}\right\} = 5{,}749\ \dot{\mathrm{Cu}}$$

Ferner ist:

$$\left.\begin{array}{ll}100 : 79{,}826 = 6{,}4 : x & x = 5{,}109 \\ 100 : 20{,}174 = 6{,}4 : x & x = 1{,}291\end{array}\right\} = 6{,}4\ \dot{\mathrm{Cu}}.$$

Es enthalten also

5,749 Kupferoxydul	d. h. gleiche Volume	5,103 Kupfer + 0,646 Sauerst.
6,4 Kupferoxyd		5,109 - + 1,291 -

In gleichen Volumen Kupferoxydul und Kupferoxyd ist folglich gleichviel Kupfer, im letzteren aber doppelt so viel Sauerstoff enthalten als im ersteren.

Da man an die Stelle der procentischen Zahlen ebenso gut die Atomzahlen setzen kann, so hat man:

791,4 Th. Kupfer (2 At.) + 100 Th. Sauerstoff (1 At.) = 891,4 Th. Kupferoxydul
791,4 - - + 200 - - = 991,4 - Kupferoxyd

und da also 891,4 Th. Kupferoxydul und 991,4 Th. Kupferoxyd gleichviel Kupfer, den Sauerstoff hingegen in dem angeführten Verhältnifs von 1 : 2 enthalten, so drücken diese beiden

wo 6,39, das berechnete spec. Gew. des Oxyds, mit dem zu 6,4 gefundenen ganz nahe übereinstimmt.

Man kann also sagen: Wenn sich Kupferoxydul in Kupferoxyd verwandelt, so wird das hinzutretende Sauerstoffatom aufgenommen, ohne dafs das Volum der Verbindung sich ändert. Zugleich ist klar, dafs man das spec. Gew. einer Verbindung aus ihrem Atomgewicht und dem spec. Gewicht und Atomgewicht einer anderen Verbindungsstufe der nämlichen Elemente berechnen kann.

Ein anderes Beispiel derselben Art liefern die Oxyde des Zinns. Das spec. Gew. des Zinnoxyduls ($\dot{Sn}$) ist $=6,666$; das des Zinnoxyds ($\ddot{Sn}$) $=6,9$. Nun bestehen:

835,3 Zinnoxydul	aus 735,3 Zinn	+ 100 Sauerstoff	
935,3 Zinnoxyd	aus 735,3 -	+ 200 -	

Folglich:

6,666 Zinnoxydul	d. h. gleiche Volume	5,868 Zinn	+ 0,798 Sauerstoff
6,9 Zinnoxyd		5,424 -	+ 1,476 -

In gleichen Volumen beider Oxyde ist folglich eine gleiche Menge Zinn (die Differenz beruht auf Fehlern in dem spec. Gewicht), im Oxyd dagegen doppelt soviel Sauerstoff enthalten. Da dasselbe Verhältnifs aus ihrer Zusammensetzung nach Atomgewichtszahlen unmittelbar hervorgeht, drücken die Zahlen 835,3 und 935,3 das Verhältnifs des spec. Gew. beider Oxyde aus, oder, was dasselbe ist, wenn man gleiche Volume von ihnen hat, so hat man sie in dem Gewichtsverhältnifs von 835,3 : 935,3. Wir können folglich auch hier das spec. Gew. des einen aus dem des anderen ableiten, und da das des Oxyds wahrscheinlich richtiger bestimmt ist, als das des Oxyduls, so suchen wir letzteres durch die Proportion:

$$935,3 : 835,3 = 6,9 : x \quad x = 6,16.$$

Das spec. Gew. des Zinnoxyduls ist also nach der Berechnung $= 6,16$, während der Versuch 6,666 gegeben hat, was sicher zu grofs ist.

Das Bleioxyd ($\dot{Pb}$) und das Bleisuperoxyd ($\ddot{Pb}$) stehen in einem ähnlichen Verhältnifs zu einander. Das spec. Gewicht des ersteren ist = 8,01, das des letzteren = 9,19. Nun ist das Atomgewicht des Bleis = 1294,5. Es ist also:

1294,5 Blei + 100 Sauerstoff = 1394,5 Bleioxyd
1294,5 - + 200 - = 1494,5 Bleisuperoxyd.

Folglich:

7,436 Blei + 0,574 Sauerstoff = 8,01 Bleioxyd	d. h. gleiche Volume.
7,96 - + 1,23 - = 9,19 Bleisuperoxyd	

Auch hier enthalten gleiche Volume beider Oxyde gleichviel Metall, und das Superoxyd ist nur um das hinzutretende Sauerstoffatom schwerer. Wie im vorigen Beispiel verhalten sich also die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte.

Das spec. Gew. des Quecksilberoxyduls ($\dot{Hg}$) ist = 10,69, das des Quecksilberoxyds (Hg) = 11,29.

Da 1 At. Quecksilber = 1265,8 ist, so geben:

2531,6 Quecksilber + 100 Sauerstoff = 2631,6 Quecksilberoxydul (1At.)
2531,6 - + 200 - = 2731,6 Quecksilberoxyd (2At.)

Dafs die Zahlen 2631,6 und 2731,6 auch hier unmittelbar das Verhältnifs des spec. Gew. beider Oxyde ausdrücken, zeigt sich, wenn man z. B. das des Oxyduls daraus berechnet.

2731,6 : 2631,6 = 11,29 : x x = 10,87,

also nahe der gefundenen Zahl 10,69.

Das spec. Gewicht der flüssigen schwefligen Säure ($\ddot{S}$) ist = 1,42, das der wasserfreien Schwefelsäure ($\dddot{S}$) = 1,97. Nun geben

201,16 Schwefel + 200 Sauerstoff = 401,16 schweflige S.
201,16 - + 300 - = 501,16 Schwefelsäure.

Es enthalten folglich

1,42 schweflige S.	d. h. gleiche Volume	0,712 Schwefel + 0,708 Sauerstoff
1,97 Schwefels.		0,79 - + 1,18 -

Also auch hier enthalten gleiche Volume beider Verbindungen gleichviel Schwefel dem Gewichte nach, denn die Differenz ist aus der schwierigen Bestimmung des spec. Gew. beider Verbindungen leicht zu erklären.

Die bisher erörterten Beispiele betrafen sämmtlich Sauerstoffverbindungen, wiewohl auch Verbindungen von Chlor, Schwefel u. s. w. ein gleiches Verhalten zeigen.

Versuchen wir nun in Worten auszudrücken, was jene Beispiele gelehrt haben, so können wir sagen: Wenn ein Körper *A* sich in mehreren Verhältnissen mit einem Körper *B* verbindet, so ändert sich die Dichtigkeit von *B* in den verschiedenen Verbindungsstufen, und zwar ist sie proportional der Anzahl seiner Atome. Ein Volum Kupferoxyd enthält doppelt so viel Sauerstoff als ein gleiches Volum Kupferoxydul; die Dichtigkeit des Sauerstoffs im Oxyd ist folglich 2mal so grofs, wie im Oxydul. Oder da sich bei gleicher Menge Kupfer in beiden Oxyden die Anzahl der Sauerstoffatome = 1 : 2 verhält, die Dichtigkeit des Sauerstoffs in ihnen aber ebenfalls in dem Verhältnifs 1 : 2 steht, so sind beide proportional.

Sehen wir nun, ob dieses Gesetz *allgemein gültig* ist, oder ob es Ausnahmen zeigt.

Das spec. Gew. des *Zinnsulfurets* ($\overset{,}{Sn}$) ist = 5,267, das des *Zinnsulfids* ($\overset{,,}{Sn}$) = 4,415. Hier bemerken wir also in der That mit der Zunahme des leichteren Bestandtheils, des Schwefels, gleichzeitig eine Verminderung des spec. Gewichts. Die Zusammensetzung beider Verbindungen ist folgende:

735,3 Zinn + 201,16 Schwefel = 936,46 Zinnsulfuret
735,3 - + 402,32 - = 1137,62 Zinnsulfid.

Folglich enthalten

5,267 $\overset{,}{Sn}$	d. h. gleiche Volume	4,136 Zinn + 1,131 Schwefel
4,415 $\overset{,,}{Sn}$		2,854 - + 1,561 -

Hier stehen weder Zinn noch Schwefel in dem Verhältnifs von 1 und 2, wie man es, den früheren Beispielen zufolge, erwarten könnte. Da das Sulfuret = Sn + S, das Sulfid = Sn + 2S ist, so müfsten gleiche Volume von beiden eine gleiche Gewichtsmenge Zinn enthalten, und der Schwefel müfste im Sulfid die doppelte Dichtigkeit von der im Sulfuret haben, was keineswegs eintrifft.

Versuchen wir, nach dem oben aufgestellten und für eine Reihe von Oxyden bestätigten Gesetze des spec. Gew. des

Zinnsulfids zu berechnen. 1 Vol. desselben mufs nämlich enthalten:

Zinn	4,136	
Schwefel	2,262	$= 2 \cdot 1{,}131$
	6,398.	

Das Gewicht eines Vol. Zinnsulfid oder sein spec. Gew. würde folglich $= 6{,}398$ sein. Es ist aber in der That nur 4,415, d. h. fast genau $\frac{2}{3}$ so grofs, als es jenem Gesetz zufolge sein sollte, denn $6{,}398 : 4{,}415 = 1 : 0{,}69$, fast $= 1 : 0{,}66 = 1 : \frac{2}{3}$.

Wenn man also die Dichtigkeit des Sulfurets $= 1$ setzt, so ist die des Sulfids, damit verglichen, $= \frac{2}{3}$; oder setzt man die des Sulfids $= 1$, so ist die des Sulfurets $= 1\frac{1}{2}$.

Wir sind hierbei der gewöhnlichen Annahme gefolgt, nach welcher das Zinnsulfuret = 1 At. Zinn + 1 At. Schwefel $= Sn + S$, das Zinnsulfid hingegen = 1 At. Zinn + 2 At. Schwefel $= Sn + 2S$ ist. Wenn man nun voraussetzt, dafs 1 At. vom ersteren 2 At. von jedem Bestandtheil enthält, also $= 2Sn + 2S$ ist, während das Sulfid $= Sn + 2S$ bleibt, und man nun das spec. Gew. des Zinnsulfids nach jenem Gesetze berechnet, so hat man

$$1 \text{ Vol. Zinnsulfid} = 2{,}068 \text{ Zinn}, = \frac{4{,}136}{2}$$

$$\underline{1{,}131 \text{ Schwefel}}$$

$$3{,}199.$$

Das spec. Gew. des Zinnsulfids würde demnach $= 3{,}199$ sein. Indessen ist es, wie schon gesagt, $= 4{,}415$, also fast $\frac{4}{3}$mal gröfser, so dafs man sagen kann, die Dichtigkeit des Zinnsulfids sei in diesem Fall (bei der angenommenen Verdoppelung des Atomgew. vom Sulfuret) $\frac{4}{3}$mal so grofs als die des Sulfurets, oder die des letzteren sei $\frac{3}{4}$ von der des Sulfids.

1 Vol. Zinnsulfid wird also im ersten Fall nur $\frac{2}{3}$, im letzteren aber $\frac{4}{3}$ von den Gewichtsmengen der Bestandtheile enthalten, und diese müssen dann mit den früher schon gefundenen: 2,854 Zinn + 1,561 Schwefel übereinstimmen.

$\frac{2}{3} \cdot 4{,}136$ Zinn	$= 2{,}757$	$\frac{4}{3} \cdot 2{,}068$ Zinn	$= 2{,}757$
$\frac{2}{3} \cdot 2{,}262$ Schwefel	$= 1{,}508$	$\frac{4}{3} \cdot 1{,}131$ Schwefel	$= 1{,}508$
	4,265		4,265

In der That kommen sie jenen ersten ziemlich nahe, und das berechnete spec. Gew. des Zinnsulfids ist danach = 4,265.

Gehen wir zu den Chlorverbindungen des Quecksilbers über. Das spec. Gew. des Quecksilberchlorürs (Ħg€l) ist = 7,14, das des Quecksilberchlorids (Hg€l) = 5,42. Ferner bestehen:

100 Ħg€l aus 85,117 Quecksilber + 14,883 Chlor
100 Hg€l aus 74,091 - + 25,909 -

Es enthalten folglich gleiche Volume, d. h.

7,14 Ħg€l : 6,077 Quecksilber + 1,063 Chlor
5,42 Hg€l : 4,016 - + 1,404 -

Wenn die Dichtigkeit beider dem Gesetze unterworfen wäre, welches wir an den Oxyden des Quecksilbers bestätigt fanden, d. h. wenn die Dichtigkeit des Quecksilbers im Chlorür sich proportional der Anzahl seiner Atome verdoppelte, die des Chlors hingegen unverändert bliebe, weil das Chlorür = 2 Hg + 2 Cl, das Chlorid = Hg + 2 Cl ist, so würde die Dichtigkeit des Chlorürs, berechnet aus der des Chlorids, folgende sein:

1 Vol. Quecksilberchlorür = 2 · 4,016 = 8,032 Quecksilber
1,404 Chlor
9,436

Das spec. Gew. des Quecksilberchlorürs wäre also = 9,436, während es in der That nur = 7,14 ist. Die Dichtigkeit des Chlorürs ist also geringer als sie es, nach der des Chlorids berechnet, sein sollte, und zwar beträgt sie, wie beim Zinn im letzten Fall, nur $\frac{3}{4}$ von letzterer, weil 9,436 : 7,14 fast = 1 : $\frac{3}{4}$. Umgekehrt ist daher die Dichtigkeit des Chlorids $\frac{4}{3}$mal so grofs, als sie es, aus dem Chlorür berechnet, sein sollte. Deswegen ist

1 Vol. Quecksilberchlorür nur
= $\frac{3}{4}$ · 8,032 = 6,024
= $\frac{3}{4}$ · 1,404 = 1,053
7,077.

Das spec. Gew. des Chlorürs ist also der Rechnung nach = 7,077, wenig abweichend von 7,14, dem Resultat direkter Beobachtung.

Da die atomistische Zusammensetzung dieser beiden Ver-

bindungen, 2Hg+2Cl und Hg+2Cl, ganz analog der bei den Schwefelungsstufen des Zinns gewöhnlich nicht angenommenen ist, so stimmen auch die Dichtigkeitsverhältnisse bei beiden überein (das Verhältnifs von $\frac{3}{4}$ und $\frac{4}{3}$), während, wenn man das Quecksilberchlorür als Hg+Cl, das Chlorid als Hg+2Cl betrachten wollte, das Verhältnifs von $\frac{2}{3}$ und $\frac{3}{2}$ sich zeigen würde.

Vergleichen wir ferner das unterarsenige Sulfid (Realgar, $\overset{''}{As}$) mit dem arsenigen Sulfid (Auripigment, $\overset{'''}{As}$). Das spec. Gew. von jenem ist = 3,544, von diesem = 3,459. Ferner enthalten:

100 $\overset{''}{As}$: 70,03 Arsenik + 29,97 Schwefel

100 $\overset{'''}{As}$: 60,9 - + 39,1 -

Mithin ist die Zusammensetzung gleicher Volume von beiden, d. h. von

3,544 $\overset{''}{As}$ = 2,482 Arsenik + 1,062 Schwefel

3,459 $\overset{'''}{As}$ = 2,107 - + 1,352 -

Ist nun jenes = 2As+2S, dieses = 2As+3S, so müfste, nach der früheren Regel 1 Vol. des letzteren aus:

Arsenik 2,482

Schwefel 1,593 = $1\frac{1}{2}\cdot$1,062 bestehen,

und das spec. Gew. = 4,075 sein. Es ist aber in der Wirklichkeit = 3,459, d. h. nur $\frac{4}{5}$ von jenem, so dafs die Dichtigkeit des arsenigen Sulfids nur $\frac{4}{5}$ von der nach jener Regel erforderlichen beträgt. 1 Volum wiegt also

$\frac{4}{5}\cdot$2,482 = 1,985 Arsenik

$\frac{4}{5}\cdot$1,593 = 1,274 Schwefel

3,259.

Sein berechnetes spec. Gew. ist also = 3,259, das (von Karsten) beobachtete = 3,459, während es Breithaupt allerdings noch näher, nämlich = 3,35 fand.

Aehnliche Verhältnisse bieten die Oxyde des Mangans dar. Das spec. Gew. des Manganoxyduls ist = 4,726; das des Manganoxyds = 4,328, und das des Mangansuperoxyds = 3,76. Ferner sind:

345,89 Mangan + 100 Sauerstoff = 445,89 $\dot{\mathrm{Mn}}$
345,89 - + 150 - = 495,89 $\dddot{\overline{\mathrm{Mn}}}$
345,89 - + 200 - = 545,89 $\ddot{\mathrm{Mn}}$.

Es enthalten folglich gleiche Volume dieser drei Oxyde, d. h.:

4,726 Manganoxydul		3,666 Mn + 1,06 O
4,328 Manganoxyd		3,019 - + 1,309 -
3,76 Mangansuperoxyd		2,38 - + 1,38 -

Wenn man nun, der früheren Regel folgend, aus dem spec. Gew. des Manganoxyduls das des Superoxyds berechnet, d. h. unter der Annahme, dafs die Dichtigkeit des Mangans sich nicht ändere, die des Sauerstoffs aber sich verdoppele, weil das Oxydul = Mn + O, das Superoxyd = Mn + 2 O ist, so hat man:

1 Vol. $\ddot{\mathrm{Mn}}$ = 3,666 Mangan
2,12 = 2 · 1,06 Sauerstoff
5,786.

Das spec. Gew. des Superoxyds ist aber nicht 5,786, sondern nur 3,76, d. h. nahe $\frac{2}{3}$ so grofs, woraus sich ergiebt, dafs die Dichtigkeit des Superoxyds nur $\frac{2}{3}$ von der durch jenes Gesetz verlangten ist. Man hat also in 1 Vol. Mangansuperoxyd nur:

$\frac{2}{3}$ · 3,666 = 2,444 Mangan
$\frac{2}{3}$ · 2,12 = 1,41 Sauerstoff
3,854

so dafs sein berechnetes spec. Gew. = 3,854 ist, nicht sehr abweichend von 3,76, dem beobachteten.

Vergleichen wir in ähnlicher Art das Oxyd mit dem Superoxyde, d. h. mit 2 At. des letzteren, weil jenes = 2 Mn + 3 O, dieses dann 2 Mn + 4 O ist, so enthält 1 Vol. des letzteren

3,019 Mangan
1,745 = $\frac{4}{3}$ · 1,309 Sauerstoff
4,764.

Das spec. Gew. des Superoxyds ist aber, wie wir sahen, nur 3,76, also nur etwa $\frac{5}{6}$ so grofs, als es, nach unserem Gesetze aus dem Oxyd berechnet, sein würde. Daher haben wir in 1 Vol. des Superoxyds nur:

$\frac{5}{6} \cdot 3{,}019 = 2{,}516$ Mangan
$\frac{5}{6} \cdot 1{,}745 = 1{,}454$ Sauerstoff
$3{,}97$

so dafs das berechnete spec. Gew. in diesem Fall $= 3{,}97$ ist, nicht sehr verschieden von dem aus dem Oxydul berechneten $= 3{,}854$, jedoch mehr abweichend dem beobachteten $= 3{,}76$ [1]).

Uebersieht man nun die hier angeführten Oxyde, Chlormetalle und Schwefelmetalle, deren höhere Verbindungsstufen ein geringeres spec. Gew. als die niederen haben, so zeigt es sich, dafs ihre gegenseitige Dichtigkeit mit ihrer atomistischen Zusammensetzung in einer einfachen Beziehung steht. So verhielt sich die Dichtigkeit des Zinnsulfurets (Sn + S) zu der des Zinnsulfids (Sn + 2S) wie 3:2; jenes enthält aber 2, dies 3 einfache Atome seiner Bestandtheile. Setzte man das Sulfuret = 2Sn + 2S, so war das Dichtigkeitsverhältnifs = 3 : 4, also umgekehrt wie die Anzahl der einfachen Atome, welche im Sulfuret 4, im Sulfid (Sn + 2S) 3 beträgt.

Die Dichtigkeit des Quecksilberchlorids verhielt sich zu der des Chlorürs = 4 : 3, und da jenes = Hg + 2Cl, dieses = 2Hg + 2Cl ist, so steht die Anzahl der einfachen Atome, die in jenem 3, in diesem 4 beträgt, in dem umgekehrten Verhältnifs.

Die Dichtigkeit des Manganoxyduls verhält sich zu der des Superoxyds = 3 : 2, während in jenem (Mn + O) 2 einfache Atome, in diesem (Mn + 2O) 3 einfache Atome enthalten sind. Ebenso stand die Dichtigkeit des Oxyds (2Mn + 3O) zu der des Superoxyds (2Mn + 4O) in dem Verhältnifs von 6:5, während sich die Atomenanzahl in beiden = 5:6 verhält.

Wenn also auch die früher aufgestellte Regel: dafs sich in multiplen Verbindungen nur die Dichtigkeit des multiplen Bestandtheils, und zwar der Anzahl seiner Atome proportional, ändert, für manche Fälle richtig ist, so besitzt sie doch keine allgemeine Gültigkeit, sondern wir werden sie so ausdrücken müssen:

Wenn sich zwei Körper in mehreren multiplen

1) Näher würden die Gewichte werden, wenn die Dichtigkeit des Superoxyds $= \frac{4}{5}$ von der des Oxyds wäre, d. h. $= 3{,}81$.

Verhältnissen mit einander verbinden, so sind die Gewichtsmengen der Bestandtheile in gleichen Volumen dieser Verbindungen, d. h. ihre Dichtigkeiten proportional entweder geradezu der Anzahl ihrer Atome, oder umgekehrt der Anzahl der einfachen Atome in den zusammengesetzten.

Diese der Erfahrung in den meisten Fällen ziemlich gut entsprechende Regel läfst sich auch so ausdrücken: Die spec. Gewichte der Verbindungen eines Radikals mit einem elektronegativen Körper verhalten sich zu einander entweder direkt wie die Atomgewichte dieser Verbindungen, oder wie Multipla oder Submultipla derselben.

So verhält sich das spec. Gewicht des Kupferoxyduls zu dem spec. Gew. des Kupferoxyds wie das Atomgewicht des Kupferoxyduls zu dem doppelten Atomgewicht des Kupferoxyds.

Denn wir sahen (S. 195.), dafs das spec. Gewicht des Kupferoxyduls = 5,749, das des Kupferoxyds = 6,4 war; dafs ferner das Atomgewicht von $\dot{\text{€u}}$ = 891,4, von $\dot{\text{Cu}}$ = 495,7 ist, und wir haben nun:

$$5{,}749 : 6{,}4 = 891{,}4 : x \quad x = 991{,}4 = 2 \cdot 495{,}7.$$

Deshalb kann man auch sagen: Das Atomgewicht des Kupferoxyduls verhält sich zu dem Atomgewicht des Kupferoxyds wie das spec. Gew. des ersteren zu dem halben spec. Gew. des letzteren. Denn

$$891{,}4 : 495{,}7 = 5{,}749 : x \quad x = 3{,}2 = \frac{6{,}4}{2}.$$

In der folgenden Tafel haben wir das Verhältnifs der spec. Gew. zu den Atomgewichten oder den Multiplen oder Bruchtheilen derselben zusammengestellt.

		Spec. Gewicht		Atomgewichte	
$\dot{\text{Sn}} : \ddot{\text{Sn}}$	=	6,666 : 6,9	=	835,3 : 935,3	
$\dot{\text{Pb}} : \ddot{\text{Pb}}$	=	8,01 : 9,19	=	1394,5 : 1494,5	
$\ddot{\text{S}} : \dddot{\text{S}}$	=	1,42 : 1,97	=	401,16 : 501,16	
$\dot{\text{€u}} : \dot{\text{Cu}}$	=	5,749 : 6,4	=	891,4 : 495,7	$\cdot 2$
$\dot{\text{Ħg}} : \dot{\text{Hg}}$	=	10,69 : 11,29	=	2631,6 : 1365,8	$\cdot 2$
$\text{Sn}' : \text{Sn}''$	=	5,267 : 4,415	=	936,46 : 1137,62	$\cdot \frac{2}{3}$

		Spec. Gewicht.		Atomgewichte.	
$\dot{\mathrm{Mn}} : \ddot{\mathrm{Mn}}$	=	4,726 : 3,76	=	445,9 : 545,9	$\cdot \frac{2}{3}$
$\dot{\mathrm{Mn}} : \dddot{\overline{\mathrm{Mn}}}$	=	4,726 : 4,328	=	445,9 : 991,77	$\cdot \frac{2}{5}$
$\dddot{\overline{\mathrm{Mn}}} : \ddot{\mathrm{Mn}}$	=	4,328 : 3,76	=	991,77 : 545,9	$\cdot \frac{5}{3}$
$\overset{\prime\prime}{\overline{\mathrm{As}}} : \overset{\prime\prime\prime}{\overline{\mathrm{As}}}$	=	3,544 : 3,459	=	1342,4 : 1543,6	$\cdot \frac{4}{5}$
$\overline{\mathrm{Hg}}\,\overline{\mathrm{Cl}} : \mathrm{Hg}\,\overline{\mathrm{Cl}}$	=	7,14 : 5,42	=	2974,3 : 1708,5	$\cdot \frac{4}{3}$

Die Richtigkeit dieser Verhältnisse bedarf indessen noch einer weiteren Prüfung, da die bisher gewählten Beispiele weder hinreichend zahlreich sind, noch genau genug mit der sie beherrschenden Regel stimmen.

Das Atomvolum von chemischen Verbindungen, verglichen mit den Atomvolumen ihrer Bestandtheile.

Wir haben schon früher gesehen, dafs, wenn man das Atomgewicht eines Körpers durch das spec. Gewicht, d. h. durch das Gewicht gleicher Volume, dividirt, man als Quotienten das relative Volum des Atoms, das Atomvolum, erhält.

Da das Atomgewicht nicht nothwendig als das Gewicht des einzelnen materiellen Atoms gedacht zu werden braucht, sondern man vielmehr, wie schon öfter bemerkt wurde, unter dem chemischen Atom ein Aggregat vieler materieller Atome, und demgemäfs unter Atomgewicht der Körper das Gewichtsverhältnifs solcher aus gleich vielen materiellen Atomen bestehender Aggregate versteht, so ist das Atomvolum auch nicht das Volum eines einzelnen materiellen Atoms, sondern vielmehr dasjenige eines solchen Aggregats von Atomen. Nun liegt es in der Natur der atomistischen Theorie, anzunehmen, dafs die materiellen Atome der Körper durch Zwischenräume getrennt seien, denn absolute Festigkeit mufs eine wesentliche Eigenschaft der Atome sein, so dafs die Volumveränderungen, welche die Körper durch Druck und Wärme erleiden, nur eine Vergröfserung oder Verringerung jener Zwischenräume sein kann, für deren Vorhandensein auch die Porosität der Körper spricht. Das Atomvolum ist folglich das Volum eines Aggregats von Atomen, einschliefslich dieser Zwischenräume.

Deswegen ist auch das Atomvolum eines Körpers keine

constante Gröfse, sondern, da das Atomgewicht unveränderlich ist, von der Aenderung des spec. Gewichts abhängig. Je geringer dasselbe z. B. durch Temperaturerhöhung wird, desto gröfser wird das Atomvolum, und umgekehrt.

Sowie man nun das Atomvolum einfacher Körper berechnet, so auch das von Verbindungen.

Wir haben einen solchen Vergleich im Grunde kurz vorher angestellt, als wir die Dichtigkeit gewisser Verbindungsstufen gegen einander hielten. Wir fanden in einigen Fällen (bei den Oxyden des Kupfers, Zinns, Bleis, Quecksilbers), dafs ihr spec. Gewicht ihrem Atomgewicht oder einem Multiplum oder Submultiplum desselben proportional sei. So verhielt sich das spec. Gew. des Zinnoxyduls zu dem des Zinnoxyds wie das Atomgewicht des ersten zu dem des letzten. Ist s das spec. Gew. und a das Atomgewicht des Zinnoxyduls, s′ das spec. Gew. und a′ das Atomgewicht des Zinnoxyds, so hatten wir folglich $s:s' = a:a'$ oder $s:a = s':a'$, woraus $\frac{s}{a} = \frac{s'}{a'}$; $\frac{s}{a}$ ist aber das Atomvolum des Zinnoxyduls, und $\frac{s'}{a'}$ das Atomvolum des Zinnoxyds. Beide sind gleich. Denn das Atomvolum des ersten ist $= \frac{835,3}{6,666} = 125$; das des letzten $= \frac{935,3}{6,9} = 135$, was, besonders mit Rücksicht auf die wahrscheinlich zu hohe specifische Gewichtsbestimmung beim Oxydul eine ziemliche Annäherung giebt.

Beim Kupfer verhält sich das spec. Gewicht des Oxyduls zu dem des Oxyds wie das Atomgewicht des ersten zu dem doppelten Atomgewicht des letzten. Das Atomvolum des Oxyduls ist $= \frac{891,4}{5,75} = 155$, und das des Oxyds $= \frac{495,7}{6,4} = 77,5$. Es ist folglich das Atomvolum des Kupferoxyds halb so grofs als das des Oxyduls.

Das spec. Gew. des unterarsenigen Sulfids verhält sich zu dem des arsenigen Sulfids wie das Atomgewicht des ersten zu $\frac{4}{5}$ von dem Atomgewicht des letzten. Nun ist das Atomvolum von $\dot{A}s'' = \frac{1342,4}{3,544} = 379$, das von $\dot{A}s''' = \frac{1543,6}{3,459} = 446$; das

Atomvolum des letzten ist mithin $\frac{5}{4}$ von dem des ersten (da $\frac{5}{4} \cdot 379 = 473$).

Alle diese Beziehungen lassen sich schon aus der S. 204. befindlichen Tafel ersehen, weil sie alle Data für unsere Vergleiche, die specifischen und die Atomgewichte, enthält, und wir können nun der damals aufgestellten Regel noch einen dritten ganz einfachen Ausdruck geben, indem wir sagen: Die Atomvolume der Verbindungsstufen eines Radikals mit einem elektronegativen Körper (der Oxydations-, Schwefelungsstufen u. s. w.) sind entweder gleich oder stehen in einem einfachen Verhältnifs zu einander.

Wir haben hier indessen weiter nichts gethan, als das Atomvolum von analogen Verbindungen unter einander verglichen, und da wir in ihrer Dichtigkeit eine gewisse Proportionalität erblickten, so konnten wir ihre Atomvolume ohne Weiteres mit einander vergleichen.

Eine im nächsten Zusammenhange hiermit stehende, jedoch viel allgemeinere Frage ist aber die: Wie verhält sich das Atomvolum einer Verbindung überhaupt zu den Atomvolumen ihrer Bestandtheile? Bleibt das Atomvolum der letzteren bei ihrer Verbindung stets ungeändert, oder tritt stets eine Condensation (oder Dilatation) ein, oder findet vielleicht beides statt?

Das Atomgewicht des einen Bestandtheils der Verbindung sei A, das des anderen sei B; das spec. Gewicht von jenem sei = a, das des letzteren = b, so ist das Atomvolum des ersten, welches wir V nennen wollen, $= \frac{A}{a}$, das des letzteren, mit V' bezeichnet, $= \frac{B}{b}$. Diese Atomvolume beider Bestandtheile sind ihre ursprünglichen, ehe dieselben zu einer chemischen Verbindung zusammentreten.

Nehmen wir nun an, 1 At. des einen Bestandtheils verbinde sich mit 1 At. des anderen, beide vereinigen sich also in den Gewichtsmengen von A + B. Gehen nun beide Bestandtheile mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in die Verbindung ein, so mufs das Atomvolum der Verbindung gleich der Summe der Atomvolume der Bestandtheile sein, d. h.

wichtsverhältniss berechnen lassen; es wird $= \frac{}{V + V'}$ sein.

Die Erfahrung zeigt aber, daſs dies in den wenigsten Fällen eintrifft. Häufig ist das Atomvolum einer Verbindung nicht gleich der Summe der Atomvolume ihrer Bestandtheile. So ist beim Schwefelblei ($Pb + S$) das Atomgewicht $= 1495{,}66$; das spec. Gew. $= 7{,}76$; das Atomvolum ist also $= \frac{1495{,}66}{7{,}76} = 192{,}8$. Nun ist das Atomvolum des Bleis $= \frac{1294{,}5}{11{,}44} = 113$, und das des Schwefels $= \frac{201{,}16}{1{,}98} = 101$, so daſs das Atomvolum des Schwefelbleis $= 113 + 101 = 214$ sein würde, während es nur $= 192{,}8$ ist. In solchen Fällen können also nicht beide Bestandtheile mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in die Verbindung eingegangen sein, sondern es muſs eine Aenderung desselben stattgefunden haben; ob sie aber beide Bestandtheile oder nur einen betroffen hat, wissen wir *a priori* in vielen Fällen nicht, und nur dann, wenn das Atomvolum der Verbindung kleiner ist als das des einen Bestandtheils, wissen wir mit Bestimmtheit, daſs dieser Bestandtheil nicht mit seinem ursprünglichen Atomvolum in der Verbindung enthalten sein kann. Indessen ist es bis jetzt noch nicht möglich, aus dem Atomvolum einer einzelnen Verbindung, bei welcher eine solche Aenderung in den Atomvolumen der Bestandtheile stattgefunden hat, die Gröſse dieser Aenderung, z. B. der Condensation, bei jedem der beiden Bestandtheile zu bestimmen.

Zwar hat Schröder, der die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders auf diese Verhältnisse gelenkt hat, zu beweisen gesucht, daſs das Atomvolum einer Verbindung gleich der Summe der in einfachen Verhältnissen veränderten Atomvolume ihrer Bestandtheile sei, allein Kopp hat gezeigt, daſs die von Schröder angenommenen Aenderungswerthe des Atomvolums der Bestandtheile nicht nothwendig die wahren sind, sondern

Dagegen hat Schröder die wichtige Entdeckung gemacht, dafs, wenn man von dem Atomvolum von Verbindungen, welche einen gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten, das Atomvolum des anderen Bestandtheils abzieht, für den gemeinsamen Bestandtheil ein gleicher Rest bleibt.

Wir wollen diesen Satz durch einige Beispiele erläutern, und wählen dazu zuvörderst die Oxyde. Die folgende Tabelle enthält das Atomgewicht, das spec. Gewicht, das durch Division des ersteren durch das letztere erhaltene Atomvolum, von welchem das in der folgenden Kolumne enthaltene Atomvolum des Metalls abgezogen, für den Sauerstoff den in der letzten Kolumne angegebenen Rest liefert.

I. Oxyde von der Form $\dot{R}$.

	a Atom-gewicht.	*b* Spec. Gewicht.	*c* Atom-volum.	*d* Atomvolum des Metalls.	*c — d* =
$\dot{\mathrm{Cu}}$	495,7	6,4	77,5	44	33,5
$\dot{\mathrm{Zn}}$	503,2	5,43	92,6	58,8	33,8
$\dot{\mathrm{Cd}}$	797,7	6,95	114,8	81	33,8
$\dot{\mathrm{Pb}}$	1394,5	9,5	146,8	114	32,8
$\dot{\mathrm{Hg}}$	1365,8	11,0	124,2	93	31,2
$\dot{\mathrm{Bi}}$	986,9	8,17	120,8	90	30,8

II. Oxyde von der Form $\dddot{R}$.

$\dddot{\mathrm{Fe}}$	978,4	5,22	187,3	86,4 [1])	100,9 = 3 · 33,6
$\dddot{\mathrm{Co}}$	1037,9	5,6	185,4	84,8	100,6 = 3 · 33,5
$\dddot{\mathrm{Sb}}$	1912,9	5,56	344,0	240,0	104,0 = 3 · 34,6

III. Oxyde von der Form $\ddot{R}$.

$\ddot{\mathrm{Ti}}$	503,6	4,18	120,5	57	63,5 = 2 · 31,7

1) In dieser Reihe steht natürlich das doppelte Atomvolum des Metalls.

Diese Oxyde führen also zu dem überraschenden Resultat, dafs, wenn man in ihnen das ursprüngliche Atomvolum der Metalle annimmt, für den Sauerstoff stets ein nahe gleicher Rest bleibt, der sein Atomvolum in der Verbindung bezeichnet.

Allein nicht alle Oxyde geben dies Resultat, wie die folgenden Beispiele zeigen:

	a Atom-gewicht.	*b* Spec. Gewicht.	*c* Atom-volum.	*d* Atomvolum des Metalls.	*c — d* =
$\ddot{\mathrm{Sn}}$	935,3	6,95	134,5	101	33,5 = 2 · 16,7
$\overset{::}{\mathrm{Sb}}$	2012,9	6,7	300,4	240	60,4 = 4 · 15,1
$\dddot{\mathrm{Cr}}$	1003,6	5,21	192,6	138	54,6 = 3 · 18,2
$\dot{\mathrm{Ag}}$	1451,6	7,25	200,2	130	70,2 = 70,2
$\dot{\mathrm{Cu}}$	891,4	5,75	155,0	88	67 = 67,0
$\dddot{\mathrm{Mo}}$	898,5	3,4	264,2	69	195,2 = 3 · 65,1
$\dddot{\mathrm{W}}$	1483,0	6,12	242,3	69	173,3 = 3 · 57,7

In den 3 ersten ist der Sauerstoff mit dem Atomvolum von etwa 16, in den 4 letzten mit dem von etwa 64 enthalten. Wenn also in den Metalloxyden das Atomvolum der Metalle das ursprüngliche wäre, so würde dasjenige des Sauerstoffs dreifach verschieden sein.

Wenn man annehmen dürfte, dafs das Atomvolum des Sauerstoffs in seinen Verbindungen ursprünglich = 32 wäre, und sich dies beim Kupfer-, Zink-, Kadmium-, Blei-, Quecksilber- und Wismuthoxyd zeigt, so folgt daraus, dafs dieses ursprüngliche Atomvolum im Zinnoxyd, Chromoxyd und in der antimonigen Säure zur Hälfte verdichtet ist, dagegen im Silberoxyd, Kupferoxydul, der Molybdän- und Wolframsäure eine Ausdehnung (Dilatation) auf das Doppelte erlitten hat.

Dafs aber diese Vorstellung in der That bis jetzt nur als eine hypothetische betrachtet werden darf, erhellt unter Anderen daraus, dafs das Atomvolum mancher Oxyde auch dann erhalten wird, wenn man das Atomvolum des Metalls und das des Sauerstoffs um gewisse Gröfsen verändert annimmt, wie dies Schröder gethan hat.

Wir haben z. B. das Atomvolum der Titansäure, Ti + 2 O,

= 120,5 gefunden, bestehend aus dem ursprünglichen Atomvolum des Titans = 57, und dem ursprünglichen des Sauerstoffs = 32; denn 57 + 2 · 32 = 121. Schröder hingegen hat angenommen, in der Titansäure sei das Atomvolum des Titans auf das $1\frac{1}{2}$fache ausgedehnt, das des Sauerstoffs auf die Hälfte verdichtet, enthalten. In der That ist:

$\frac{3}{2} \cdot 57$	= 85,5 = $\frac{3}{2}$	Atomvol.	Titan
$\frac{1}{2} \cdot 2 \cdot 32$	= 32 = $\frac{2}{2}$	-	Sauerstoff
	117,5		

so dafs das berechnete Atomvolum der Titansäure ziemlich dasselbe ist. Wir haben kein Mittel, um zu entscheiden, welche von beiden Annahmen die richtige ist; unstreitig hat aber die erste den Vorzug der gröfseren Einfachheit.

Im Zinnoxyd, Sn + 2 O, scheint 1 Atomvolum Zinn mit 2 auf die Hälfte verdichteten Atomvolumen Sauerstoff enthalten zu sein. Denn es ist

1	Atomvol.	Zinn	= 101
$\frac{2}{2}$	-	Sauerstoff	= 33,5 (vielleicht nur 32)
1	-	Zinnoxyd	= 134,5.

Zu nahe demselben Resultat gelangt man aber auch, wenn man annimmt, dafs in dem Zinnoxyd das Atomvolum des Zinns nur $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen, das des Sauerstoffs hingegen das ursprüngliche sei. Denn es ist

$\frac{2}{3} \cdot 101$	= 67,3 = $\frac{2}{3}$	Atomvol.	Zinn
$2 \cdot 33,5$	= 67,0 = 2	-	Sauerstoff
	134,3.		

Das Atomvolum des Manganoxyduls pafst für keinen der 3 gegebenen Fälle. Wären z. B. die darin enthaltenen Atomvolume von Mangan und Sauerstoff die ursprünglichen, so hätte man:

1	Atomvol.	Mangan	= 44
1	-	Sauerstoff	= 32
1	-	Manganoxydul	= 76.

Nun ist aber das Atomgewicht des Manganoxyduls = 445,9, sein spec. Gewicht = 4,726, sein Atomvolum mithin $= \frac{445,9}{4,726}$ = 94,3, ganz abweichend von dem eben berechneten.

Wäre andererseits das Atomvolum des Sauerstoffs um das Doppelte ausgedehnt, so hätte man:

1 Atomvol.	Mangan	= 44
2 -	Sauerstoff	= 64
		108,

so dafs es danach wiederum gröfser sein würde, als es wirklich ist.

Deswegen hat z. B. Schröder angenommen, im Manganoxydul sei das Atomvolum des Mangans das ursprüngliche, das des Sauerstoffs das $1\frac{1}{2}$fache, so dafs:

1 Atomvol.	Mangan	= 44
$1\frac{1}{2}$ -	Sauerstoff	= 48
1 -	Manganoxydul	= 92,

allerdings nahe übereinstimmend mit 94,3, dem gefundenen.

Ebenso gut kann man aber auch annehmen, dafs darin das Atomvolum des Mangans $\frac{4}{3}$ des ursprünglichen, das des Sauerstoffs hingegen ungeändert sei, denn in diesem Fall ist

$\frac{4}{3}$ Atomvol.	Mangan	= 58,6
1 -	Sauerstoff	= 32,0
1 -	Manganoxydul	= 90,6.

Schliefsen wir den zuvor betrachteten Metalloxyden das Kali und Natron an, so ist beim

	Atomgewicht.	Spec. Gewicht.	Atomvolum.
Kalium	489,9	0,865	566,4
Kali	589,9	2,66	221,8
Natrium	290,9	0,972	299,3
Natron	390,9	2,8	139,6

Da das Atomvolum dieser beiden Oxyde geringer ist, als das des Metalls, so ist von selbst klar, dafs das letztere darin nicht als solches enthalten sein kann. Man könnte indessen annehmen, dafs das Atomvolum des Metalls auf $\frac{1}{3}$ verdichtet, das des Sauerstoffs hingegen das ursprüngliche sei. Denn man hat alsdann:

$\frac{1}{3}$ Atomvol.	Kalium	= 188,8	$\frac{1}{3}$ Atomvol.	Natrium	= 99,8
1 -	Sauerstoff	= 32	1 -	Sauerstoff	= 32
		220,8			141,8

Aber ebenso gut könnte man die Annahme wagen, in beiden sei das Atomvolum des Metalls auf $\frac{1}{4}$ verdichtet, das des Sauerstoffs hingegen im Kali auf das $\frac{5}{2}$fache, im Natron auf das Doppelte ausgedehnt. Denn es ist alsdann:

Beide Annahmen führen also auch hier zu demselben Resultat, und wenngleich die erste wahrscheinlicher ist, so ist doch keine gewifs.

Es steht mithin als Resultat dieser Untersuchungen eigentlich nur die Thatsache fest: wenn man von dem Atomvolum gewisser Metalle das Atomvolum des Metalls abzieht, so bleibt ein constanter Rest.

Gehen wir nun zu den Schwefelmetallen über, um zu sehen, ob dasselbe bei ihnen der Fall ist.

Das Atomvolum des Schwefels war etwa 101. Wir werden nun hier, wie bei den Oxyden, das Atomvolum des Metalls von dem Atomvolum des Schwefelmetalls abziehen, und untersuchen, ob der Rest eine constante Zahl ist, und ob diese $=$ 101 oder doch nahe so grofs ist.

I. Schwefelmetalle von der Form $\overset{,}{\mathrm{R}}$.

	Atomgewicht.	Spec. Gewicht.	Atomvolum.	Atomvolum des Metalls.	Differenz.
$\overset{,}{\mathrm{Ni}}$	570,8	5,65	101,0	44	57
$\overset{,}{\mathrm{Pb}}$	1495,6	7,5	199,4	144	85,4
$\overset{,}{\mathrm{Zn}}$	604,4	3,92	154,2	58	96,2
$\overset{,}{\mathrm{Sn}}$	936,4	4,85	193,0	101	92
$\overset{,}{\mathrm{Bi}}$	1088,1	7,00	155,5	90	65,5
$\overset{,}{\mathrm{Cu}}$	596,8	4,16	143,5	44	99,5
$\overset{,}{\mathrm{Mn}}$	547,0	3,95	138,5	44	94,5
$\overset{,}{\mathrm{Ag}}$	1552,7	6,85	226,6	130	96,6
$\overset{,}{\mathrm{Hg}}$	1467,0	8,06	182,0	93	89
$\overset{,}{\mathrm{Cd}}$	897,9	4,61	195,0	81	114

II. Schwefelmetalle von der Form $\overset{,,}{\mathrm{R}}$.

$\overset{,}{\mathrm{Cu}}$	992,5	5,97	166,3	88	78,3

III. Schwefelmetalle von der Form $\overset{''}{\mathrm{R}}$.

	Atom-gewicht.	Spec. Gewicht.	Atom-volum.	Atomvolum des Metalls.	Diffe-renz.
$\overset{''}{\mathrm{Sn}}$	1137,6	4,6	247,3	101	146,3 = 2 · 73,1
$\overset{''}{\mathrm{Fe}}$	741,5	5,06	146,5	44	102,5 = 2 · 51,2
$\overset{''}{\mathrm{Mo}}$	1000,8	4,59	218,0	69	149 = 2 · 74,5
IV. Schwefelmetalle von der Form $\overset{'''}{\mathrm{R}}$.					
$\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$	2216,4	4,75	466,6	240	226,6 = 3 · 75,5
$\overset{'''}{\mathrm{As}}$	1543,5	3,46	446,7	160	286,7 = 3 · 95,6
$\overset{'''}{\mathrm{Co}}$	1341,5	4,92	272,7	88	184,7 = 3 · 61,6

Da das Atomvolum des Schwefels etwa 100 ist, so scheint dieser Körper mit seinem ursprünglichen Atomvolum nur in $\overset{'}{\mathrm{Zn}}$, $\overset{'}{\mathrm{Sn}}$, $\overset{'}{\mathrm{Cu}}$, $\overset{'}{\mathrm{Mn}}$, $\overset{'}{\mathrm{Ag}}$ und $\overset{'''}{\mathrm{As}}$ einzugehen, unter der Voraussetzung nämlich, dafs auch bei den Metallen das Nämliche stattfinde.

Dagegen geht er, wenn die letzte Annahme bleibt, in das $\overset{''}{\mathrm{Fe}}$ mit seinem halben Atomvolum ein, in $\overset{'}{\mathrm{Bi}}$, $\overset{''}{\mathrm{Sn}}$, $\overset{''}{\mathrm{Mo}}$, $\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$ und $\overset{'''}{\mathrm{Co}}$ hingegen mit etwa $\frac{2}{3}$ seines ursprünglichen Atomvolums.

Die Schwefelatome bieten also ähnliche Verhältnisse wie die Oxyde dar, nur treten dieselben bei ihnen weniger deutlich hervor, weil ihre spec. Gewichte minder genau und umfassend bekannt sind. Auch bei ihnen erhält man das Atomvolum oft unter der Annahme, dafs das der beiden Bestandtheile um eine gewisse Gröfse sich geändert habe.

Kopp hat gezeigt, dafs wenn man die Constitution der Sauerstoffsalze nach der (später vorzutragenden) Wasserstoffsäurentheorie annimmt, und das Metall darin mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten ist, das Atomvolum des Radikals sich durch wenige Annahmen feststellt, und dasselbe Resultat hat er für die Haloidsalze in Betreff des Salzbilders erhalten. Dagegen fand er, dafs, wenn man die gewöhnliche Constitution der ersteren beibehält, das Atomvolum der Säure mehr Annahmen als im ersten Fall nothwendig macht.

Aus allem diesem geht hervor, dafs das Atomvolum von Verbindungen gewissen Gesetzen unterworfen sei, dafs die

Ungrund genauere Beobachtungen erst entscheiden müssen. Jedenfalls ist es aber jetzt noch zu früh, jene Gesetze nach den vorhandenen Materialien mit Sicherheit begründen zu wollen; höchstens können mehr oder minder wahrscheinliche Erklärungsweisen für die einzelnen Fälle gegeben werden.

Unstreitig hat die Bearbeitung dieses Gegenstandes, welche insbesondere von Schröder und Kopp versucht worden ist, das spec. Gewicht fester und flüssiger Körper in eine bestimmte Beziehung zu ihrer Zusammensetzung gebracht; die Bestimmung des spec. Gewichts hat für diese Körper einen Werth erlangt, den man früher nicht zu schätzen wufste, und den man bisher nur für gasförmige Substanzen in Anschlag brachte. Andererseits scheint aber die Lehre von dem Atomvolum auch für die Isomorphie der Körper von Wichtigkeit zu werden, und wir werden daher bei Gelegenheit der letzteren noch ein Mal auf sie zurückkommen.

Ehe wir diesen Abschnitt verlassen, müssen wir noch einer damit im nächsten Zusammenhang stehenden Betrachtung erwähnen, welche in neuester Zeit von L. Gmelin versucht wurde. Wenn man das Gewicht eines Aggregats von gleichviel Atomen (Atomgewicht) durch das Gewicht gleicher Volume (spec. Gew.) dividirt, so erhält man, wie wir sahen, das relative Volum der Atome (sammt ihren Zwischenräumen), oder das Atomvolum. Wenn zwei oder mehrere Körper in gleichen Volumen eine gleich grofse Anzahl von Atomen enthalten, so mufs ihr spec. Gewicht ihrem Atomgewicht proportional sein, eine Annahme, die bekanntlich früher für alle Gase gemacht, und später von Berzelius wenigstens für die permanenten beibehalten wurde, wie wir bereits angeführt haben. Je mehr Atome aber von einem Körper in einem bestimmten Volum enthalten sind, wenn man ihn in dieser Beziehung mit einem anderen vergleicht, und je schwerer diese Atome sind, um so gröfser mufs auch das Gewicht dieses Volums, d. h. sein spec. Gewicht, sein. Das spec. Gewicht eines Körpers ist folglich das Produkt der Anzahl von Atomen in 1 Volum,

multiplicirt mit dem Gewicht jedes einzelnen Atoms. Dividirt man daher das spec. Gewicht durch das Atomgewicht, so erhält man die Anzahl von Atomen, die in gleichen Volumen enthalten sind. Diese Zahl ist folglich bei allen permanenten Gasen dieselbe, weil sie eben, der gewöhnlichen Annahme gemäfs, in gleichen Volumen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten. So ist z. B. das spec. Gewicht des Sauerstoffs $=1,1026$, sein Atomgewicht $=100$; also $\frac{1,1026}{100}=0,011026$. Das spec. Gewicht des Wasserstoffs ist $=0,0688$, sein Atomgewicht $=6,24$, und $\frac{0,0688}{6,24}=0,011026$. Das spec. Gewicht des Stickgases ist $=0,976$, sein Atomgewicht $=88,52$; also $\frac{0,976}{88,52}=0,011026$. Das spec. Gewicht des Chlors ist $=2,44$, sein Atomgewicht $=221,32$; folglich $\frac{2,44}{221,32}=0,011026$.

Wir haben schon an einem anderen Orte gesehen, dafs dies Resultat augenblicklich sich ergiebt, sobald man das spec. Gewicht der Gase nicht auf die atmosphärische Luft, sondern auf Sauerstoff bezieht, und diese Einheit $=100$ setzt. Dann ist das spec. Gewicht des Wasserstoffgases $=6,24$, das des Chlors $=221,32$ u. s. w. (Vergl. S. 169. u. 177.)

Bei den übrigen Körpern ist aber das Produkt aus der Division des Atomgewichts in das spec. Gewicht eine veränderliche Zahl. L. Gmelin nennt sie die Atomzahl. Eine einfache Betrachtung reicht hin, zu zeigen, dafs die Atomzahl $=1$ dividirt durch das Atomvolum, und umgekehrt, das Atomvolum $=1$ dividirt durch die Atomzahl sei. Bezeichnet man mit A das Atomgewicht, mit V das spec. Gewicht, so ist $\frac{A}{V}$ $=$ Atomvolum, welches wir M nennen wollen. Da nun $\frac{V}{A}$ $=$ Atomzahl ist, welche Z heifsen möge, so ist $M=\frac{1}{Z}$, und $Z=\frac{1}{M}$.

In der nachstehenden Tabelle sind die einfachen Stoffe mit ihren Atomzahlen enthalten, wie die letzteren durch Divi-

sion der S. 183. angeführten Atomvolume in die Zahl 1, oder der Atomgewichte in die spec. Gewichte sich ergeben, wobei jedoch, da die Angaben der letzteren in der Regel schwanken, die Werthe nur approximativ sind.

		Atomzahl.
Kohlenstoff	$= \frac{1}{36}$	$= 0{,}028$
Nickel Kobalt Mangan Eisen Kupfer	$= \frac{1}{44}$	$= 0{,}023$
Platin Iridium Palladium Osmium Rhodium Titan Zink	$= \frac{1}{57}$	$= 0{,}017$
Gold	$= \frac{1}{65}$	$= 0{,}015$
Molybdän Wolfram Chrom	$= \frac{1}{69}$	$= 0{,}014$
Arsenik Kadmium	$= \frac{1}{80}$	$= 0{,}012$
Wismuth Quecksilber	$= \frac{1}{92}$	$= 0{,}011$
Zinn Schwefel	$= \frac{1}{101}$	$= 0{,}010$
Phosphor	$= \frac{1}{111}$	$= 0{,}009$
Selen Blei	$= \frac{1}{115}$	$= 0{,}0087$
Antimon	$= \frac{1}{120}$	$= 0{,}0083$
Silber Tellur	$= \frac{1}{130}$	$= 0{,}0077$
Chlor Brom Jod	$= \frac{1}{160}$	$= 0{,}0062$
Natrium	$= \frac{1}{292}$	$= 0{,}0034$
Kalium	$= \frac{1}{583}$	$= 0{,}0017$

Vergleicht man die Atomzahlen der gasförmigen Körper mit denen der festen und flüssigen, indem man bei beiden das spec. Gewicht auf das = 100 gesetzte des Sauerstoffs bezieht, so erhält man, nach den Daten der S. 178. u. 183. befindlichen Tafel, folgendes Resultat:

		Atomzahl.	
Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff	$=\frac{1}{1}$	$=$ 1	
Chlor, gasförmig	$=\frac{1}{1}$	$=$ 1	
- flüssig	$=\frac{1}{0{,}00229}$	$=$ 437	
Brom, gasförmig	$=\frac{1}{1}$	$=$ 1	
- flüssig	$=\frac{1}{0{,}00229}$	$=$ 437	
Jod, gasförmig	$=\frac{1}{1}$	$=$ 1	
- fest	$=\frac{1}{0{,}00229}$	$=$ 437	
Schwefel, gasförmig	$=\frac{1}{0{,}33333}$	$=$ 3	1
- fest	$=\frac{1}{0{,}00145}$	$=$ 690	230
Phosphor, gasförmig	$=\frac{1}{0{,}5}$	$=$ 2	1
- fest	$=\frac{1}{0{,}00159}$	$=$ 628	314
Arsenik, gasförmig	$=\frac{1}{0{,}5}$	$=$ 2	1
- fest	$=\frac{1}{0{,}00115}$	$=$ 870	435
Quecksilber, gasförmig	$=\frac{1}{2}$	$=$ 0,5	1
- fest	$=\frac{1}{0{,}00133}$	$=$ 752	1504
Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan	$=\frac{1}{0{,}00063}$	$=$ 1587	
Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Zink, Titan	$=\frac{1}{0{,}00082}$	$=$ 1220	

Da die Atomzahlen, wie oben gesagt wurde, die Anzahl der Atome in gleichen Volumen anzeigen, so ergiebt sich aus der vorstehenden Uebersicht, dafs, wenn in 1 Vol. gasförmigen Chlors (Broms, Jods) 1 At. enthalten ist, in demselben Volum flüssigen Chlors 437 At. Platz finden, so dafs bei dem Uebergange dieses Gases in den flüssigen Zustand eine 437fache Verdichtung stattfindet. Dieses Resultat ist das nämliche, wie wir es bereits S. 186. durch eine Betrachtung der Atomvolume

lich gelten alle diese Vergleiche nur für gleichen Druck und gleiche Temperatur, was wohl kaum zu bemerken nöthig ist.

In gleicher Art erhält man die Atomzahl irgend einer Verbindnng, wenn man ihr spec. Gewicht durch ihr Atomgewicht, oder wenn man die Zahl 1 durch ihr Atomvolum dividirt. Wegen der weiteren Ausführung dieses Gegenstandes verweisen wir den Leser auf L. Gmelin's Handbuch der theoretischen Chemie, Bd. I., 4te Aufl., sowie in Betreff der Kritik dieser Atomzahlentheorie auf Kopp's Abhandlung in Poggendorff's Annalen, Bd. LIV. S. 202.

Zehnter Abschnitt.

Zusammenhang zwischen äußerer Form und chemischer Natur der Körper.

1. Amorphie.

Alle chemisch einfache oder zusammengesetzte feste Körper sind, in Bezug auf die Struktur ihrer Masse, entweder amorph oder krystallinisch. Amorphe Körper sind solche, welche weder als Ganze noch in ihren einzelnen Theilen eine bestimmte geometrische Form besitzen, sondern deren Masse sich nach allen Richtungen hin physikalisch gleich verhält, was Härte, Glanz, optisches Verhalten u. s. w. betrifft. Krystallinische und krystallisirte Körper sind im Gegentheil solche, deren Masse nach gewissen Richtungen hin eine entschiedene Differenz zeigt, welche sich insbesondere darin ausspricht, daſs sie sich nach diesen Richtungen vorzugsweise leicht theilen lassen (blättriger Bruch). Indem diese Richtungen sich an der Auſsenfläche solcher Körper als Flächen zu erkennen geben, entsteht eine bestimmte geometrische Begrenzung, es entsteht ein Krystall.

Betrachten wir zunächst den Zustand der Amorphie. Daſs ein vollkommen homogenes Gemenge mehrerer chemisch

selbstständiger Körper im festen Zustande amorph sein werde, ist leicht zu begreifen, und es zeigt sich dies insbesondere an allen sogenannten *Gläsern*, z. B. dem gewöhnlichen Glase, und dem unter dem Namen Obsidian bekannten vulkanischen Glase, sowie den meisten bei Hüttenprozessen sich erzeugenden Schlacken, welche sämmtlich Gemenge von mehreren kieselsauren Salzen sind. Fälle dieser Art schliefsen wir indessen von unserer Betrachtung aus, welche sich blofs auf chemisch selbstständige Körper erstrecken soll.

Manche Körper kennen wir *nur* im amorphen Zustande, nie im krystallinischen, und dahin gehören viele schleimige, gelatinöse und voluminöse Niederschläge, Gummi, und überhaupt alle wirklich organischen Verbindungen (z. B. Albumin, Fibrin), welche sich durch eine complicirtere Zusammensetzung auszeichnen, und die nächsten Bestandtheile des Organismus sind, dessen Masse sie im Wesentlichen bilden. Der krystallinische Zustand ist deshalb allen wahren organischen Verbindungen ebenso fremd wie dem organischen Leben selbst, und die krystallinischen und krystallisirten sogenannten organischen Substanzen befinden sich im Thier- und Pflanzenkörper entweder in amorpher Verbindung mit anderen, oder sie sind krankhafte, abnorme, dem organischen Leben feindliche Bildungen, die vom Organismus ausgesondert werden. Nicht wenige Mineralien gehören aber ebenfalls hierher (Allophan, Psilomelan, Kupfermanganerz, Erdkobalt, Uranpecherz, Eisensinter).

Sowie wir nun aber andererseits auch feste unorganische Substanzen kennen, welche man bisher niemals amorph, nur krystallinisch angetroffen hat, und wohin z. B. Bleioxyd und phosphorsaures Bleioxyd gehören, so giebt es auch solche, die beide Zustände annehmen können. So ist der Kohlenstoff als Diamant krystallinisch, als Kohle oder Kienrufs amorph. Der bis zu 200° erhitzte Schwefel, welcher braun und zähe ist, und sich in diesem Zustande einige Zeit erhält, ist amorph. Das auf nassem Wege dargestellte Schwefelantimon ($\overset{'''}{Sb}$) ist mit rother Farbe amorph, mit schwarzer krystallinisch, oft krystallisirt (Grauspiefsglanzerz). *Fuchs* hat gezeigt, dafs letzteres nach längerem Schmelzen, wenn es durch kaltes Was-

ser schnell abgekühlt wird, in den amorphen Zustand übergeht, und alsdann ein braunrothes Pulver giebt. Das Schwefelquecksilber ($\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}$) ist als Zinnober krystallinisch, als Quecksilbermohr amorph. Auch hier kann man die krystallinische Modifikation, den rothen Zinnober, durch Erhitzen und plötzliches Abkühlen, in die schwarze, amorphe umwandeln. Die künstlich dargestellte Kieselsäure, nach *Fuchs* auch der (Wasser enthaltende) Opal, sind amorph, im Gegensatz zu der als Quarz krystallisirenden Kieselsäure, und in gleichem Verhältnifs stehen künstlich dargestellte Thonerde und Korund. Der krystallinische Zucker wird beim Schmelzen glasartig, d. h. amorph (z. B. als Gerstenzucker, Bonbons), geht aber nach einiger Zeit von selbst in den krystallinischen Zustand wieder zurück, indem die klare Masse opak wird. Ganz ebenso verhält sich die arsenige Säure in ihrem porzellanartigen (krystallinischen) und ihrem glasigen (amorphen) Zustande, und hier finden wir noch die interessante Erscheinung, dafs der Uebergang aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen plötzlich erfolgt, wenn man die arsenige Säure in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Sie krystallisirt dabei, wie H. *Rose* gefunden hat, unter lebhafter Lichtentwicklung. Manche Mineralien, Granat, Vesuvian, Epidot, Axinit, gehen durch Schmelzen aus der krystallinischen in die amorphe Modifikation der Masse über.

Ein amorpher Körper bildet sich überhaupt durch *Schmelzung* (Verglasung), wie das Glas der Phosphorsäure, Borsäure, arsenigen Säure u. s. w., oder durch *Fällung* (Gerinnen, Coagulation), wie alle aus Flüssigkeiten im coagulirten Zustande sich abscheidenden Substanzen; oder endlich durch *Abdampfen*, wie die dabei in gummiartiger Gestalt zurückbleibenden Körper.

Ein entschiedenes Kriterium für amorphe Körper bleibt die Beschaffenheit ihres Bruches, welcher muschlig und glänzend ist, während Körper von krystallinischer Struktur eine unebene, von den verschiedenen Spaltungsrichtungen unterbrochene Bruchfläche zeigen. Ferner ist die Differenz im spec. Gewicht zu bemerken, welche ein und derselbe Körper in beiden Zuständen wahrnehmen läfst, und in dieser Beziehung

wissen wir, dafs mit dem amorphen Zustande eine Verminderung des spec. Gewichts verbunden ist. So beträgt die Differenz beim Schwefel 2,0 — 1,957; beim Schwefelantimon 4,5 — 4,15; beim Granat und Vesuvian 3,6 und 3,4 — 2,95; beim Axinit 3,3 — 2,81.

Auch der Schmelzpunkt ist verschieden, wie noch neuerlich Wöhler am Zucker, Amygdalin, der Sylvin- und Lithofellinsäure gezeigt hat, in sofern diese im amorphen Zustande leichter schmelzbar sind als im krystallinischen.

In den chemischen Eigenschaften zeigt sich in sofern ein Unterschied, als amorphe Körper leichter zersetzbar sind als krystallinische, wie jene Silikate beweisen, welche erst, nachdem sie durch Schmelzen amorph geworden, von Säuren zerlegt werden.

Vielleicht läfst sich die Erscheinung des plötzlichen Verglimmens mancher Stoffe, wenn sie mäfsig erhitzt werden, in gewissen Fällen von einem Uebergange aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand ableiten, denn spec. Gewicht und chemisches Verfahren stehen hiermit im Einklang. Wir werden diese Erscheinung bei Gelegenheit der Isomerie erwähnen.

2. Dimorphie.

Jeder chemisch selbstständige Körper besitzt, sobald er nicht amorph ist, die Fähigkeit, zu krystallisiren, d. h. in Formen zu erscheinen, welche symmetrisch und von parallelen Flächen begrenzt sind. Diese Eigenschaft ist für den Chemiker von der gröfsten Wichtigkeit, denn ohne hier schon des Zusammenhangs zu gedenken, welcher zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung besteht, so giebt die Krystallisirbarkeit ein Mittel an die Hand, jede Substanz als eine eigenthümliche, selbstständige, nicht gemengte zu erkennen, und aus Gemengen wiederum die Körper im reinen Zustande darzustellen.

Ein Körper krystallisirt entweder bei seinem Uebergange aus dem gasförmigen oder aus dem flüssigen Zustand in den festen. Wenngleich der letzte Fall der gewöhnlichere ist, so beobachtet man jenen doch auch nicht selten. Die Krystalle

solcher Körper, welche durch Sublimation erhalten werden (z. B. Jod, Arsenik, arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Salmiak, Benzoësäure, Oxalsäure u. s. w.) bilden sich auf diese Art.

Ungeachtet bei den verschiedenen Körpern, den natürlich vorkommenden und den künstlich dargestellten, eine grofse Anzahl von einzelnen Krystallformen beobachtet wird, so zeigt eine nähere Untersuchung doch, dafs sich alle auf wenige grofse Abtheilungen zurückführen lassen, welche man Krystallsysteme nennt. In jedem Krystall kann man sich nämlich Linien denken, welche sich in einem gemeinschaftlichen Punkt im Innern schneiden und halbiren, und welche da, wo sie die Aufsenseite des Krystalls treffen, von symmetrisch angeordneten Flächen, Kanten oder Ecken umgeben sind. Solche Linien hat man Axen genannt, und je nachdem nun die Zahl, Richtung und relative Länge dieser Axen bei den verschiedenen Krystallformen verschieden ist, hat man:

A. Dreiaxige Systeme, d. h. solche, deren Formen sich auf drei Axen beziehen lassen. Sie zerfallen nun nach der Richtung zunächst in 2 Abtheilungen:

a. Systeme von drei rechtwinkligen Axen (orthometrische Systeme), und diese, nach der relativen Länge der Axen, in:

1) das reguläre System (Tessularsystem); alle 3 Axen von gleicher Länge;

2) das viergliedrige (2- und 1axige oder quadratische) System; 2 Axen gleich, die dritte länger oder kürzer;

3) das zwei- und zweigliedrige (1- und 1axige, prismatische oder rhombische) System; alle 3 Axen von ungleicher Länge.

b. Systeme von 3 schiefwinkligen Axen (klinometrische Systeme), deren Länge verschieden ist, und zwar:

4) das zwei- und eingliedrige (hemiprismatische) System; 2 Axen rechtwinklig, die dritte rechtwinklig gegen die eine, schiefwinklig gegen die andere;

5) das ein- und eingliedrige (tetartoprismatische) System; alle 3 Axen schiefwinklig gegen einander.

B. Vieraxige Systeme. Von diesen kommt nur eins vor:

Die Krystallformen, in welchen ein Körper auftritt, sind entweder einfache Formen, d. h. von gleichartigen Flächen begrenzte, oder Combinationen einfacher Formen, in welchen bald die eine, bald die andere vorherrscht.

Betrachtet man z. B. einen Alaunkrystall näher, so findet man, dafs er ein reguläres Oktaëder ist, d. h. ein von 8 gleichseitigen Dreiecken eingeschlossener Körper. An anderen Alaunkrystallen findet man aber die 6 Ecken dieses Oktaëders durch Flächen ersetzt oder abgestumpft, welche, für sich gedacht, einen gleichfalls geschlossenen, von 6 Quadraten begrenzten Körper darstellen, den Würfel. Die Flächen des Würfels stumpfen mithin die Ecken des Oktaëders ab, und der Alaunkrystall war im ersten Fall eine einfache Form, das Oktaëder, im zweiten eine Combination, des Oktaëders nämlich mit dem Würfel. Es wird uns deswegen auch nicht befremden, wenn wir den Alaun irgend einmal in der einfachen Form des Würfels antreffen, oder die 8 Ecken des Würfels durch 8 dreiseitige Flächen abgestumpft erblicken, denn diese bilden, für sich gedacht, ein Oktaëder.

Ein sehr wichtiger Umstand ist die gegenseitige Neigung der Flächen an Krystallen. Diese Neigung oder überhaupt die Richtung der Flächen ist für jede Krystallform beständig, d. h. der Neigungswinkel zweier Flächen ist stets derselbe, welches auch das äufsere Ansehen dieser Flächen sei. Die Flächen des Oktaëders am Alaun schneiden sich stets unter Winkeln von $109\frac{1}{2}^{0}$. Dagegen finden wir aber, — und dies ist ganz gewöhnlich — dafs die Oktaëderflächen selbst nicht sämmtlich gleichseitige Dreiecke, sondern dafs sie Vierecke (Trapeze), Fünfecke oder Sechsecke sind; wir bemerken alsdann, dafs da, wo bei symmetrischer Bildung eine Ecke lag, eine Kante entstanden ist. Ein solcher Krystall bleibt nichtsdestoweniger ein reguläres Oktaëder, denn die Neigung der einzelnen Flächen beträgt auch in diesem Falle genau $109\frac{1}{2}^{0}$. Der Krystall ist aber verzogen, die Flä-

chen sind ungleich ausgedehnt, die einen herrschen vor, die anderen treten zurück; jene haben sich auf Kosten dieser vergröfsert. Diese ungleiche Ausdehnung der Flächen beweist, dafs ihre Gestalt etwas sehr Unwesentliches ist, nur ihre Richtung ist das Bleibende, Wesentliche. Denn eine solche ungleiche Ausdehnung der Flächen entsteht in allen Fällen dadurch, dafs eine Fläche in paralleler Richtung tiefer in den Krystall hineinschneidet als eine andere. Die Krystalle, wie wir sie an den Mineralien oder den künstlich dargestellten Substanzen antreffen, zeigen in den meisten Fällen eine solche unsymmetrische Ausbildung der Flächen, und es ist die Aufgabe des Krystallographen, darin die symmetrische Form zu erkennen, was nicht immer gleich leicht ist.

So ist der krystallographische Würfel nicht immer ein mathematischer Würfel. Betrachtet man z. B. die Krystalle von Jodkalium oder von Chlornatrium, welche in krystallographischer Hinsicht stets Würfel sind, so sieht man die Würfelflächen in der Regel sehr ungleich ausgedehnt, so dafs sie zu Rektangeln werden, und der Würfel dem Unkundigen als ein rektanguläres Prisma erscheint, was er aus anderen Gründen nicht ist. Stets aber beträgt die Neigung der einzelnen Flächen unter einander genau 90°.

Wir sagten vorher, dafs alle vorkommenden Krystallformen sich auf drei oder vier Axen beziehen lassen, und danach in 6 Krystallsysteme gehören. Ein solches Beziehen auf Axen ist aber nur dann möglich, wenn die Formen symmetrisch ausgebildet sind, oder wenn man die durch ungleiche Flächenausbildung unsymmetrisch gewordenen in Gedanken auf symmetrische zurückführt, indem man sich ihre Flächen parallel so lange fortgerückt denkt, bis jene Symmetrie erscheint. Thun wir dies bei dem Oktaëder des Alauns, so finden wir, dafs 3 Linien, welche die 6 Ecken verbinden, sich im Innern des Krystalls unter rechten Winkeln schneiden und halbiren, dafs diese 3 Linien also Axen sind. Das Oktaëder des Alauns gehört also zum regulären System. Untersucht man die Lage einer jeden Oktaëderfläche zu diesen 3 Axen, so ergiebt sich, dafs sie dieselben schneidet, und zwar in glei-

chen Abständen von dem Mittelpunkte des Axensystems. Die Flächen eines Würfels dagegen schneiden nur eine Axe, und gehen den beiden anderen parallel, und so giebt es auch Körper (z. B. das Granatoëder), deren Flächen zwei Axen schneiden und der dritten parallel gehen.

Weil das Oktaëder des Alauns ein reguläres Oktaëder ist, die Neigung seiner Flächen zu sämmtlichen Axen dieselbe ist, so ist auch die Neigung je zweier Flächen unter einander (der Kantenwinkel) genau gleich grofs. Finden wir nun an einem anderen Körper, z. B. am Zinnstein oder am Kaliumeisencyanür, ein Oktaëder, wo diese Neigung zweifach verschieden ist, wo nämlich die Neigung der Flächen in den Endkanten unter sich, und die in den Seitenkanten ebenfalls unter sich gleich ist, so haben wir es nicht mehr mit einem regulären Oktaëder zu thun, sondern mit einem solchen, bei dem jede Fläche gegen zwei Axen gleich, gegen die dritte anders geneigt ist, so dafs also von den (immer noch unter sich rechtwinkligen) Axen zwei gleich sind, die dritte aber länger oder kürzer ist; ein Oktaëder von dieser Art ist also ein viergliedriges Oktaëder (Quadratoktaëder). Bei einem solchen haben die 4 Seitenecken, welche an den Endpunkten der zwei gleichen Axen liegen, gleichen Werth unter sich, und wiederum die beiden Endecken unter sich, weil eben die Axen, an denen sie liegen, in demselben Verhältnisse gleichwerthig oder ungleichwerthig sind. Dies wird ganz besonders an den Abstumpfungen dieser Ecken klar. Während beim regulären Oktaëder nothwendig alle 6 Ecken gleichzeitig durch gleichwerthige Flächen (Würfelflächen) abgestumpft werden, werden am viergliedrigen Oktaëder entweder blos die 4 Seitenecken oder blos die beiden Endecken durch unter sich gleichwerthige Flächen ersetzt, und wenn alle zugleich auftreten, so zeigt ihre physikalische Beschaffenheit, Glanz u. s. w. sehr deutlich, dafs je 4 und 2 zusammengehören. Kommen diese Flächen für sich vor, so können sie leicht mit dem Würfel verwechselt werden, ja es könnte selbst sein, dafs sie dadurch, dafs die beiden Endflächen sich nähern, sämmtlich zu Quadraten würden. Wenn sie nun auch mathematisch einen Würfel bilden, so ist dies doch kein kry-

stallographischer Würfel, was sich an jener Differenz ihrer physikalischen Beschaffenheit, ganz besonders aber daran zeigt, dafs, wenn ihre Ecken durch Flächen eines Oktaëders abgestumpft werden, diese Abstumpfungsflächen eine andere Neigung gegen die eine Fläche des vermeintlichen Würfels als gegen die beiden anderen haben, so dafs sie nicht als gleichseitige, sondern als gleichschenklige Dreiecke erscheinen, folglich einem Quadratoktaëder angehören, das in Combination mit einer quadratischen Säule und deren Endfläche steht.

So erscheint der aus Auflösungen krystallisirte Schwefel in einem Rhombenoktaëder, dessen Flächen dreierlei verschiedene Kantenwinkel und eine ungleiche Neigung gegen alle drei Axen besitzen, folglich zum 2- und 2gliedrigen System gehört. Da hier alle drei Axen von ungleichem Werthe sind, so bedingt die Abstumpfung irgend einer der 6 Ecken nur die Abstumpfung der an derselben Axe gegenüberliegenden, und wenn solche Abstumpfungsflächen, für sich vorkommend, möglicherweise als Würfel erscheinen, so bemerkt man das Irrige dieser Meinung sogleich, wenn die Oktaëderflächen als Abstumpfungen der Ecken hinzutreten. Sie bilden alsdann ungleichseitige Dreiecke, deren Neigung gegen jede der drei angrenzenden Flächen des vermeintlichen Würfels eine andere ist. Dieser würfelähnliche Körper gehört also zum 2- und 2gliedrigen Systeme; er ist eine rektanguläre Säule.

Diese Beispiele enthalten zugleich das wichtige krystallographische Gesetz, dafs nur Formen aus einem und demselben System mit einander in Combination treten können.

In allen Systemen, welche sich auf Axen von ungleicher Länge beziehen, also in allen, mit Ausnahme des regulären, mufs das Verhältnifs der Axenlänge für eine jede Form aus Messungen berechnet werden. So schneidet z. B. beim Schwefel die Fläche des Rhombenoktaëders die drei Axen in dem Verhältnifs 0,81 : 1,00 : 1,90, also beinahe = 4 : 5 : 10. Nun kommen beim Schwefel noch andere Rhombenoktaëder vor, aber nur solche, deren Axenlängen zu denen des gegebenen Oktaëders in einem einfachen rationalen Verhältnisse stehen; z. B. kann ein Rhombenoktaëder vorkommen, bei welchem die eine Axe die doppelte Länge im Vergleich mit dem gegebe-

15 *

Grundform zu nennen pflegt, so stehen alle übrigen Formen, in denen wir ihn möglicherweise antreffen, mit dieser Grundform in einem rationalen einfachen Verhältnifs, was die Länge der Axen betrifft. Formen, deren Axenlängen in keinem rationalen Verhältnifs zu denen der Grundform stehen, sind ganz und gar nicht möglich. Wir werden sehen, wie wichtig dieser Satz bei der Dimorphie der Körper ist.

Jeder chemisch selbstständige Körper hat also, sofern er nicht im regulären Systeme krystallisirt, eine eigenthümliche Grundform und daraus abgeleitete Formen, welche man in ihrer Gesammtheit seine Krystallreihe nennt. Das als Grundform gewählte Quadratoktaëder des Zinnsteins (Zinnoxyds) ist ein anderes als das des Braunits (Manganoxyds), die Axenlängen beider stehen unter sich in keinem rationalen Verhältnisse, während die abgeleiteten Quadratoktaëder des einen Körpers unter sich ein solches Verhältnifs zeigen, gleichwie die des anderen.

Der Kalkspath (kohlensaurer Kalk) kommt in mehreren hundert verschiedenen Combinationen vor, aber alle darin enthaltenen Formen lassen sich aus einem Rhomboëder ableiten, dessen Endkanten einen Neigungswinkel von 105° 5′ haben.

Lange Zeit galt es als ein Axiom, dafs jeder Körper nur *eine* bestimmte Grundform mit ihren daraus abgeleiteten Formen besitze. Die Erfahrung hat indessen gezeigt, dafs es Fälle giebt, in denen ein und derselbe Körper, sei er einfach oder eine chemische Verbindung, auch in zwei verschiedenen Grundformen auftreten könne, welche entweder dem nämlichen oder selbst verschiedenen Krystallsystemen angehören. Körper dieser Art hat man *dimorphe* genannt.

Mitscherlich machte zuerst am Schwefel die Beobachtung, dafs er dimorph sei. Die Krystalle des natürlichen Schwefels, sowie diejenigen, welche man aus der Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel u. s. w. erhält, besitzen die Form, welche wir zuvor erwähnten; sie gehören

dem 2- und 2gliedrigen Systeme an, und erscheinen gewöhnlich als Rhombenoktaëder. Wenn hingegen geschmolzener Schwefel erstarrt, so krystallisirt er in langen rhombischen Säulen, welche dem 2- und 1gliedrigen Systeme angehören.

Die Beispiele von dimorphen Körpern haben sich, seit diese Beobachtung am Schwefel gemacht wurde, sehr vermehrt. Zu den interessantesten gehört unstreitig der kohlensaure Kalk, welcher als Kalkspath im 6gliedrigen System (in Rhomboëdern), als Arragonit im 2- und 2gliedrigen krystallisirt. Lange Zeit suchte man die Ursache der Formverschiedenheit beider Mineralien in einer Verschiedenheit der chemischen Natur, und insbesondere glaubte Stromeyer in einem geringen Strontiangehalte des Arragonits den Grund gefunden zu haben. Später zeigte indessen G. Rose, dafs der Strontiangehalt unwesentlich sei, und dafs der kohlensaure Kalk auch künstlich nach Willkür in der einen oder anderen Form erhalten werden könne. Bei der Fällung eines Kalksalzes durch kohlensaures Alkali in gewöhnlicher Temperatur erhält man nämlich einen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als rhomboëdrisch, als Kalkspath erscheint, während die Fällung in der Siedhitze einen Niederschlag von der Form des Arragonits liefert. Allerdings hatte man schon früher bemerkt, dafs die Krystalle des Arragonits beim Erhitzen plötzlich zu einem feinen Pulver zerfallen, welches ohne Zweifel aus sehr kleinen Kalkspathrhomboëdern besteht.

Dimorphe Körper unterscheiden sich aufserdem durch ihre Eigenschaften, zunächst durch ihr spec. Gewicht. So beträgt dasselbe bei dem 2- und 2gliedrigen Schwefel 2,045 bis 2,066, bei dem 2- und 1gliedrigen dagegen nur 1,982 (Marchand und Scheerer). Das spec. Gewicht von Kalkspath und Arragonit steht in dem Verhältnifs von 2,719 und 2,949.

Andere Unterschiede ergeben sich, wenn auch nicht immer, doch häufig, in Betreff der Farbe, der Härte und der spec. Wärme. Die letztere verhält sich bei den beiden Arten des Schwefels wie 1:1,021. Auch chemische Unterschiede können eintreten; wir heben indessen hier nur das Atomvolum hervor, welches bei dimorphen Körpern ein doppeltes sein mufs, in sofern es von dem spec. Gewicht abhängt.

mation in gelinder Wärme in rothen 4gliedrigen Krystallen, während es in stärkerer gelbe 2- und 1gliedrige Krystalle liefert. Zuweilen geht eine Modifikation schon von selbst oder bei Berührung in die andere über. Die 2- und 1gliedrigen Schwefelkrystalle werden schnell undurchsichtig, die gelben des Quecksilberjodids beim Berühren oder Reiben roth. Hierbei behält das Ganze die eine Form, während die kleinsten Theilchen die andere annehmen. Die durchsichtigen Krystalle des 2- und 2gliedrigen schwefelsauren Nickeloxyds verwandeln sich im Licht in ein Aggregat von 4gliedrigen Krystallen.

Wir stellen hier in einer Uebersicht die wichtigsten Fälle der Dimorphie zusammen, mit Hinzufügung der Differenzen im spec. Gewicht und im Atomvolum.

		Form.	Spec. Gewicht.	Atomvolum.
Schwefel:	bei niederer Temperatur krystallisirt	2- u. 2gliedrig	2,05	98,1
S	bei 111° krystallisirt	2- u. 1gliedrig	1,98	101,6
Kohlenstoff:	Diamant	regulär	3,53	21,5
C	Graphit	6gliedrig	2,33	32,5
Kupferoxydul:	Rothkupfererz	regulär		
$\dot{Cu}$	Kupferblüthe	6gliedrig		
Titansäure:	Rutil	4gliedrig	4,1	122,8
$\ddot{Ti}$	Anatas	desgl.[1]	3,82	132,0
Arsenige Säure $\dddot{As}$		regulär		
Antimonoxyd $\dddot{Sb}$		2- u. 2gliedrig		
Kupfersulfuret:	künstliches	regulär	5,97	166
$\acute{Cu}$	Kupferglanz	2- u. 2gliedrig	5,7	174
Eisenbisulfuret:	Schwefelkies	regulär	5,00	148,3
$\overset{\prime\prime}{Fe}$	Speerkies	2- u. 2gliedrig	4,75	156,1

1) Die Grundform ist ein schärferes Quadratoktaëder.

		Form.	Spec. Gewicht.	Atom-volum.
Quecksilberchlorid:	sublimirt	2- u. 2gliedrig		
$Hg\bar{Cl}$	aus Auflösungen krystallisirt	nicht genau bekannt		
Quecksilberjodid:	sublimirt, gelb	2- u. 1gliedrig		
$Hg\bar{J}$	aus Auflösungen krystallisirt, roth	4gliedrig		
Kohlensaurer Kalk:	Arragonit	2- u. 2gliedrig	2,95	214,4
$\dot{Ca}\ddot{C}$	Kalkspath	6gliedrig	2,72	232,5
Kohlensaures Eisenoxydul:	Spatheisenstein	6gliedrig	3,9	183,5
$Fe\ddot{C}$	Junkerit	2- u. 2gliedrig	3,81	188,0
Salpetersaures Kali:	gewöhnlich	2- u. 2gliedrig		
$\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$	zuweilen	6gliedrig		
Schwefelsaures Nickeloxyd:	unter 15° krystallisirt	2- u. 2gliedrig		
$\dot{Ni}\dddot{S} + 7\dot{H}$	über 15° oder durch Wirkung des Lichts auf das vorige	4gliedrig		

Schwefelsaures und selensaures Zinkoxyd und schwefelsaure Talkerde, sämmtlich 7 At. Wasser enthaltend, sind in denselben Formen dimorph.

Phosphorsaures Natron:		2- u. 2gliedrig
$\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 4\dot{H}$		desgleichen mit anderen Winkeln.
Die Verbindung:	Granat	regulär
$\dot{R}^3\dddot{Si} + \bar{R}\dddot{Si}$ [1])	Vesuvian	4gliedrig.

Als Ursache der Dimorphie nimmt man gewöhnlich eine Veränderung in der relativen Stellung der materiellen Atome an, welche durch die Temperatur hervorgebracht wird, und eine Veränderung der Krystallform zur Folge hat.

Sowie wir nun eine Dimorphie an manchen Körpern kennen gelernt haben, so wäre überhaupt eine Polymorphie möglich, und in der That scheint das schwefelsaure Nickeloxyd

1) $\dot{R}$ ist $= \dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$; $\bar{R} = \dddot{\bar{Al}}$, $\dddot{\bar{Fe}}$, $\dddot{\bar{Mn}}$.

3. Isomorphie.

Gay-Lussac und Beudant machten die Beobachtung, dafs Krystalle von Kalialaun in Auflösungen von Ammoniakalaun gerade so wie in ihrer eigenen Auflösung fortwachsen, und dafs eine gemischte Auflösung von Kupfervitriol und Eisenvitriol Krystalle von der Form des letzteren geben kann, welche gleichwohl eine beträchtliche Menge Kupfer enthalten. Doch gingen beide auf den Grund dieser Erscheinung nicht weiter ein.

Mitscherlich stellte als Resultat vieler Beobachtungen und Versuche den wichtigen Satz auf: Wenn zwei oder mehrere Körper dieselbe Anzahl auf gleiche Weise mit einander verbundener Atome enthalten, so haben sie dieselbe Krystallform; sie sind isomorph, so dafs sich daraus der für die Theorie der Chemie höchst wichtige Rückschlufs zu ergeben schien: Wenn Körper dieselbe Krystallform besitzen, so enthalten sie eine gleiche Anzahl auf gleiche Weise mit einander verbundener Atome.

Die Erscheinungen der Isomorphie gehören unstreitig zu den wichtigsten im ganzen Gebiete der Chemie, denn sie umfassen alle Fragen, welche den Zusammenhang zwischen der äufseren Form eines Körpers und seiner chemischen Natur betreffen, und wenn es erlaubt ist, den zuletzt ausgesprochenen Rückschlufs in allen Fällen anzuwenden, so besitzen wir in der Krystallform ein Mittel, die chemische Zusammensetzung gleichsam zu errathen.

Wenden wir uns zunächst zu den Thatsachen, welche die Lehre von der Isomorphie begründet haben, und deren Kenntnifs wir gröfstentheils Mitscherlich verdanken.

Die schwefelsauren, selensauren, chromsauren und mangansauren Salze einer und derselben Basis sind isomorph, wenn sie wasserfrei sind oder gleich viel Atome Kry-

stallwasser enthalten. So krystallisiren neutrales schwefelsaures und chromsaures Kali, welche beide wasserfrei sind, genau in derselben Form, welche dem 2- und 2gliedrigen System angehört. Ganz dasselbe gilt von dem wasserfreien schwefelsauren und selensauren Natron, dem wasserfreien schwefelsauren und selensauren Silberoxyd. Ebenso hat das saure schwefelsaure Kali ($\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$) dieselbe Form wie das entsprechende selensaure Salz. Auch auf die Doppelsalze erstreckt sich die Isomorphie, indem z. B. schwefel-, selen-, und chromsaures Silberoxyd-Ammoniak dieselbe Form haben.

Nach dem Gesetze der Isomorphie, wie wir es oben dargestellt haben, folgt nun aus diesen Thatsachen, dafs die atomistische Zusammensetzung dieser Salze, mithin auch die ihrer Säuren und Basen, eine ganz analoge sei. Gesetzt, wir wüfsten allein von der Schwefelsäure, dafs sie aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff besteht, so lehrt die Isomorphie, dafs auch die Selensäure $= Se + 3O$, die Mangansäure $= Mn + 3O$ und die Chromsäure $= Cr + 3O$ sein müssen.

Ebenso haben überchlorsaures und übermangansaures Kali dieselbe Form, gleichwie die übrigen Salze beider Säuren mit der nämlichen Basis unter sich, woraus folgt, dafs, wenn die Ueberchlorsäure $= 2Cl + 7O$ ist, die Uebermangansäure $= 2Mn + 7O$ sein müsse.

Das gewöhnliche phosphorsaure Natron, in welchem sich die Sauerstoffmengen des Natrons, der Phosphorsäure und des Wassers $= 2:5:25$ verhalten, schiefst in derselben Form an wie das ebenso zusammengesetzte arseniksaure Natron. Auch die sogenannten sauren Salze, worin die Sauerstoffmenge von Basis und Säure $= 1:5$ ist, sind in Verbindung mit 4 At. Wasser isomorph. Gleiches gilt von basisch phosphorsaurem und arseniksaurem Bleioxyd, welche den Hauptbestandtheil der Grün- und Braunbleierze ausmachen. Wir schliefsen daraus, dafs, da die übrigen Bestandtheile, ihrer Natur und der Anzahl ihrer Atome nach, dieselben sind, Phosphorsäure und Arseniksäure eine analoge Zusammensetzung haben müssen, und wenn die eine von ihnen aus 2 At. Radikal und 5 At. Sauerstoff besteht, so mufs dies auch für die andere gelten.

In allen diesen Fällen haben wir die Isomorphie von ge-

wissen Säuren. Zahlreicher sind jedoch die Beispiele von isomorphen Basen.

Das schwefelsaure Manganoxydul, welches unterhalb 6° krystallisirt, enthält 7 At. Wasser; der gewöhnliche Eisenvitriol und das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirende schwefelsaure Kobaltoxydul haben denselben Wassergehalt, und sämmtlich dieselbe Form, welche dem 2- und 1gliedrigen System angehört. Das schwefelsaure Nickeloxyd, das schwefelsaure Zinkoxyd und die schwefelsaure Talkerde enthalten zwar ebenfalls 7 At. Wasser, und sind unter sich isomorph, aber nicht mit den drei ersten Salzen, indem ihre Krystalle dem 2- und 2gliedrigen Systeme angehören. Wenn das Kobalt-, Zink-, Nickel- und Talkerdesalz bei 30° krystallisiren, so besitzen sie wiederum unter sich dieselbe Form (welche zum 2- und 1gliedrigen System gehört), und enthalten dann sämmtlich nur 6 At. Wasser. Schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Eisenoxydul, aus heifsen Lösungen sich abscheidend, sind in Formen des 2- und 2gliedrigen Systems isomorph bei einem Gehalt von 4 At. Wasser. Schwefelsaures Manganoxydul, zwischen 7° und 20° krystallisirend, und schwefelsaures Kupferoxyd sind unter sich isomorph in Formen des 1- und 1gliedrigen Systems, und enthalten 5 At. Wasser.

Die Isomorphie dieser Salze zeigt sich recht auffallend, wenn man mehrere derselben in Auflösung vermischt und krystallisiren läfst. Aus der gemischten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd ($\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$) und schwefelsaurem Kupferoxyd ($\dot{Cu}\dddot{S} + 5\dot{H}$) schiefsen hellblaue Krystalle an, welche weder die Form des einen noch die des anderen, sondern die des Eisenvitriols ($\dot{Fe}\dddot{S} + 7\dot{H}$) haben. In der That enthalten sie 7 At. Wasser,

$$\left.\begin{matrix}\dot{Cu}\\ \dot{Zn}\end{matrix}\right\}\dddot{S} + 7\dot{H},$$

und es ist hierbei nur auffallend, dafs sie nicht die Form des Zinksalzes beibehalten. Legt man einen Eisenvitriolkrystall in ihre Auflösung, so vergröfsert er sich, wie durch seine eigene Masse, durch die des Doppelsalzes, so dafs er einen blaugrünen Kern und eine hellblaue äufsere Schicht zeigt, und so

kann man ihn durch abwechselndes Einlegen in reine Eisenvitriolauflösung aus abwechselnd gefärbten Schichten gebildet erhalten. Anstatt des schwefelsauren Zinkoxyds kann man mit gleichem Erfolge schwefelsaures Nickeloxyd oder schwefelsaure Talkerde anwenden.

Herrscht in diesem Fall die Quantität des Kupfersalzes sehr vor, so krystallisiren Salze von seiner eigenen Form, welche dann aber auch nur 5 At. Wasser enthalten.

Ein Gemenge von Kupfer- und Eisenvitriol, oder von Kupfer- und Kobaltvitriol giebt Krystalle von der Form des Eisenvitriols, welche 7 At. Wasser enthalten.

Bei den Kupferhüttenprozessen im Mansfeldischen erhält man durch Auslaugen der gerösteten Kupfersteine ein Salz in grofsen violetten Krystallen von der Form des Eisenvitriols, welches Kupferoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd und Talkerde, und zugleich 7 At. Wasser enthält.

Die Isomorphie dieser schwefelsauren Verbindungen erstreckt sich auch auf ihre Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak. In allen sind 6 At. Wasser enthalten, und alle zeigen unter sich dieselbe (natürlich von der der einfachen Salze abweichende) Form. So haben schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, schwefelsaure Magnesia-Kali, schwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak u. s. w. dieselbe Form. Es ergiebt sich hieraus zugleich die Isomorphie von Kali und Ammoniak unter sich; aber das, was 1 At. Kali ohne Formänderung in Verbindungen ersetzt, ist nicht $\bar{N}\bar{H}^3$, sondern $\bar{N}\bar{H}^3$ + 1 At. Wasser, d. h. Ammoniumoxyd, $\dot{\bar{N}}\bar{H}^4$, welches überhaupt die Basis der gewöhnlichen Ammoniaksalze ist. Bezeichnet man Kupfer, Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan und Magnesium mit M, Kalium und Ammonium mit R, so ist die allgemeine Formel aller dieser unter sich isomorphen Salze folgende:

$$\dot{M}\dddot{S} + \dot{R}\dddot{S} + 6\dot{\bar{H}},$$

so dafs die Ammoniakverbindungen im Ganzen 7 At. Wasser enthalten.

Die Isomorphie des Kalis und Ammoniumoxyds zeigt sich indessen schon an ihren einfachen Salzen. Schwefelsaures Kali ($\dot{K}\dddot{S}$) ist isomorph mit schwefelsaurem Ammoniak ($\bar{N}\bar{H}^3\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$

saures Kali $(\dot{K}\ddot{C}^2+\dot{\bar{H}})$ mit zweifach kohlensaurem Ammoniak $(\dot{\bar{N}}H^4\ddot{C}^2+\dot{\bar{H}}=\bar{N}H^3\ddot{C}^2+2\dot{\bar{H}})$.

Andererseits sind die Natron- und Silberoxydsalze, wie wasserfreies schwefelsaures (selensaures, chromsaures, mangansaures) Natron und Silberoxyd isomorph.

Mehrere der vorhergenannten Metalloxyde bilden gleichfalls mit Kohlensäure isomorphe Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, und in Rhomboëdern erscheinen, mithin dem 6gliedrigen System angehören. Ihnen reiht sich der kohlensaure Kalk in der einen seiner Formen, als Kalkspath nämlich, an, so daſs die ganze Reihe folgende ist:

Kohlensaures Eisenoxydul (Spatheisenstein)	$\dot{F}e\ddot{C}$,
Kohlensaures Manganoxydul (Manganspath)	$\dot{M}n\ddot{C}$,
Kohlensaures Zinkoxyd (Zinkspath)	$\dot{Z}n\ddot{C}$
Kohlensaure Talkerde (Magnesitspath)	$\dot{M}g\ddot{C}$
Kohlensaurer Kalk (Kalkspath)	$\dot{C}a\ddot{C}$

Die Grundform aller dieser Verbindungen ist ein und dasselbe Rhomboëder, abgesehen von geringen Differenzen, von denen wir weiterhin sprechen werden. Ihre Isomorphie zeigt sich wiederum darin recht augenscheinlich, daſs sämmtliche Basen sich darin in veränderlichen Atomverhältnissen ersetzen können, ohne daſs eine Formänderung stattfindet.

Der Spatheisenstein enthält fast immer Manganoxydul, auch wohl Kalk; der Manganspath enthält Eisenoxydul, Kalkerde oder Talkerde; und von diesen ersetzenden Basen ist bald die eine, bald die andere, bald sind mehrere derselben vorhanden. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Talkerde bilden, in mehrfachen Verhältnissen verbunden, Mineralien, welche, wenn sie krystallisiren, die rhomboëdrische Form der einzelnen Carbonate besitzen, und nicht als Doppelsalze anzusehen sind; oft tritt Eisenoxydul hinzu, und so entstehen die unter dem Namen Bitterspath, Mesitinspath, Braunspath u. s. w. bekannten Substanzen, von deren Zusammensetzung folgende Uebersicht ein Bild giebt:

$$= \left.\begin{matrix} \frac{1}{2}\,\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a} \\ \frac{1}{2}\,\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g} \end{matrix}\right\} \ddot{\mathrm{C}},$$

wo die Zahlen $\frac{1}{2}$ andeuten sollen, daſs die beiden isomorphen Basen in dem Verhältniſs gleicher Atome vorhanden sind.

Bitterspath und Dolomit (von Liebenstein am Thüringerwalde, von Bilin in Böhmen)

$$= \left.\begin{matrix} \frac{3}{5}\,\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a} \\ \frac{2}{5}\,\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g} \end{matrix}\right\} \ddot{\mathrm{C}},$$

worin also beide Basen in dem Verhältniſs von 3 At. und 2 At. enthalten sind.

Bitterspath (von Hall in Tyrol, vom Taberg, Guhrhofian)

$$= \left.\begin{matrix} \frac{2}{3}\,\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a} \\ \frac{1}{3}\,\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g} \end{matrix}\right\} \ddot{\mathrm{C}},$$

wo das Verhältniſs $= 2 : 1$ ist.

Konit

$$= \left.\begin{matrix} \frac{1}{4}\,\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a} \\ \frac{3}{4}\,\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g} \end{matrix}\right\} \ddot{\mathrm{C}},$$

worin 1 At. Kalk gegen 3 At. Talkerde vorkommt.

Mesitinspath (aus Piemont)

$$= \left.\begin{matrix} \frac{1}{2}\,\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g} \\ \frac{1}{2}\,\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e} \end{matrix}\right\} \ddot{\mathrm{C}}.$$

In den übrigen Mesitinspäthen ist 1 At. Eisenoxydul gegen 6, 8 und 10 At. Talkerde enthalten.

So wie die kohlensauren, so sind auch die kieselsauren Salze dieser Basen unter sich isomorph, und kommen gröſstentheils in der Natur in wohlausgebildeten Krystallen vor.

Der Olivin ist ein Drittelsilikat von Talkerde und Eisenoxydul ($\dot{\mathrm{R}}^3\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}$), und enthält gegen 1 At. Eisenoxydul theils 2, theils 6, theils 10 At. Talkerde. Nun fällt beim Eisenfrischprozeſs nicht selten eine krystallisirende Schlacke, welche ganz die (2 und 2gliedrige) Form des Olivins besitzt, und reines drittelkieselsaures Eisenoxydul ist.

Die wichtige Reihe von Mineralien, welche den allgemei-

hält, die sich gegenseitig, ohne die Form der Krystalle zu ändern, ersetzen.

Ein anderer sehr interessanter Fall ist die Isomorphie von Baryt-, Strontian- und Bleioxydsalzen der nämlichen Säure. Schwefelsaurer Baryt (Schwerspath), schwefelsaurer Strontian (Cölestin) und schwefelsaures Bleioxyd (Bleivitriol) krystallisiren in denselben Formen des 2 und 2gliedrigen Systems. Kohlensaurer Baryt (Witherit), kohlensaurer Strontian (Strontianit) und kohlensaures Bleioxyd (Weifsbleierz) haben ebenfalls unter sich gleiche Krystallform, welche zwar auch dem 2 und 2gliedrigen System angehört, von der ersteren aber verschieden ist. Sehr bemerkenswerth ist es, dafs der dimorphe kohlensaure Kalk, welcher als Kalkspath isomorph mit den metallischen Carbonaten und der Talkerde ist, in seiner zweiten Form, als Arragonit, isomorph mit diesen Carbonaten ist. In der That ist zuweilen im Arragonit ein Theil der Kalkerde durch Bleioxyd ersetzt. Ferner haben phosphorsaures Bleioxyd und phosphorsaurer Kalk, welche den Hauptbestandtheil des Grünbleierzes und des Apatits bilden, dieselbe, zum 6gliedrigen System gehörige Form. Die bromsauren Salze von Baryt, Strontian und Bleioxyd sind, in Verbindung mit 1 At. Wasser, so wie die unterschwefelsauren Salze der beiden letzten Basen und des Kalks, in Verbindung mit 4 At. Wasser, gleichfalls unter sich isomorph.

Allein wir treffen Isomorphie auch bei Oxyden und Schwefelmetallen. Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd krystallisiren in derselben Grundform, einem bestimmten Rhomboëder; jene beiden kommen als Korund und Eisenglanz in der Natur vor, das letztere hat man künstlich krystallisirt erhalten. Auch hier mufs, dem Gesetze der Isomorphie gemäfs, die Gleichheit der Form eine Folge von analoger Zusammensetzung sein, so dafs, wenn die Zusammensetzung des Eisenoxyds aus 2 At. Eisen und 3 At. Sauerstoff ($\overset{\cdots}{\overline{Fe}}$) feststeht, daraus nothwendig die der Thonerde und des Chromoxyds als $\overset{\cdots}{\overline{Al}}$ und $\overset{\cdots}{\overline{Cr}}$ folgt. Diese Isomorphie setzt sich in den Doppelsalzen fort, welche

jene Basen mit mehreren Säuren bilden. Der gewöhnliche Alaun, der Eisen- und Chromalaun sind isomorph in Formen des regulären Systems, und wegen der Isomorphie von Kali und Ammoniumoxyd, sind es die beiden daraus entstehenden Salzreihen ebenfalls. Alle diese Salze sind so zusammengesetzt, dafs die Sauerstoffmengen des Alkalis, des elektronegativeren Oxyds, der Schwefelsäure und des Wassers sich $= 1:3:12:24$ verhalten, so dafs ihre allgemeine Formel

$$\dot{R}\dddot{S} + \dddot{\bar{R}}\dddot{S}^3 + 24\dot{\bar{H}}$$

ist, worin $\dot{R}$ = Kali oder Ammoniumoxyd (Ammoniak + 1 At. Wasser) ist. Auch hier kann man, wie bei den früher erwähnten schwefelsauren Salzen, einen Krystall des einen Salzes in der Auflösung des anderen fortwachsen lassen, und so sehr leicht ein Alaunoktaëder erhalten, welches aus einem farblosen Kern von Thonerdealaun, einer violetten Schicht von Chromalaun und einer farblosen äufsern Hülle von Eisenalaun besteht. Wie schon gesagt wurde, ist eine Beobachtung dieser Art von Gay-Lussac die erste Thatsache für die Isomorphie gewesen.

Setzt man Oxalsäure in diesen Salzen an die Stelle der Schwefelsäure, so entstehen wiederum 6 unter sich isomorphe Salze. Sie sind, wie es scheint, so zusammengesetzt, dafs die Basen gleichviel Sauerstoff enthalten, während das Wasser ebenso viel als beide zusammen, die Sänre hingegen dreimal soviel als beide Basen zusammen enthält; ihre Formel ist mithin:

$$\dot{R}^3\dddot{\bar{C}}^3 + \dddot{\bar{R}}\dddot{\bar{C}}^3 + 6\dot{\bar{H}}.$$

Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd verhalten sich indessen auch elektronegativ gegen starke Basen, welche 1 At. Sauerstoff enthalten, und eine Gruppe solcher unter sich isomorphen Verbindungen, welche in Formen des regulären Systems krystallisiren, kommt in sehr ausgezeichneter Art vor. Es sind die spinellartigen Mineralien, deren genaue Untersuchung wir Abich verdanken. In ihnen ersetzen sich nicht allein jene Oxyde, sondern auch die elektropositiven, nämlich Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd, aber ihre allgemeine Zusammensetzung kann stets durch $\dot{R}\dddot{\bar{R}}$ bezeichnet werden. So ist der eigentliche Spinell $= \dot{Mg}\dddot{\bar{Al}}$, der schwarze

der Gahnit

$$= \left.\begin{array}{l}\dot{Zn}\\ \dot{Mg}\\ \dot{Fe}\end{array}\right\} \dddot{\overline{Al}},$$

der Magneteisenstein $= \dot{Fe}\dddot{\overline{Fe}}$,

der Chromeisenstein

$$= \left.\begin{array}{l}\dot{Fe}\\ \dot{Mg}\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}\dddot{\overline{Cr}}\\ \dddot{\overline{Al}},\end{array}\right.$$

der Franklinit

$$= \left.\begin{array}{l}\dot{Mn}\\ \dot{Fe}\\ \dot{Zn}\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}\dddot{\overline{Mn}}\\ \dddot{\overline{Fe}}.\end{array}\right.$$

Einen ganz ähnlichen Fall bietet jene dimorphe Verbindung zweier Drittelsilikate dar, welche bald als Granat, bald als Vesuvian auftritt, in welcher die beiden basischen Glieder gleichviel Sauerstoff enthalten, $\dot{R}^3\dddot{Si}+\dddot{\overline{R}}\dddot{Si}$, wo $\dot{R}$ = Kalkerde, Talkerde, Eisen- und Manganoxydul, $\dddot{\overline{R}}$ hingegen = Thonerde, Eisen- und Manganoxyd ist. Bald ist nur eine Basis von jeder Reihe, bald sind mehrere derselben vorhanden.

Titansäure und Zinnoxyd sind isomorph, denn jene krystallisirt als Rutil, dieses als Zinnstein in den nämlichen Formen des 4gliedrigen System. Demgemäfs bestehen auch beide aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff.

Die Salze der Wolframsäure ($\dddot{W}$) sind isomorph mit denen der Molybdänsäure ($\dddot{Mo}$), vielleicht auch mit denen der Chromsäure ($\dddot{Cr}$). So finden sich molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz), wolframsaures Bleioxyd (Scheelbleierz) und wolframsaure Kalkerde (Scheelit oder Tungstein) in übereinstimmenden Formen des 4gliedrigen Systems.

Arsenige Säure und Antimonoxyd sind, wie wir sahen, dimorph, und zugleich in jeder der beiden Formen mit einander isomorph. Deswegen ersetzen sich auch beide in Verbin-

Mehrere Schwefelmetalle krystallisiren in Formen des regulären Systems, z. B. Schwefelzink, $\overset{\prime}{Zn}$ (Blende), Schwefelsilber, $\overset{\prime}{Ag}$ (Glaserz), Schwefelblei, $\overset{\prime}{Pb}$ (Bleiglanz), und das mit letzterem, wie sich erwarten liefs, isomorphe Selenblei, $\bar{Pb}$. Die 2 At. Schwefel enthaltenden Bisulfurete sind zum Theil ebenfalls isomorph, und nicht blos unter sich, sondern mit den entsprechenden Biarsenieten. So krystallisiren Schwefelkies $= Fe S^2$, Speifskobalt $= Co As^2$, Kobaltglanz $= Co S^2 + Co As^2$, Nickelglanz $= Ni S^2 + Ni As^2$, und selbst Nickelantimonglanz $= Ni S^2 + Ni Sb^2$ in denselben (hemiëdrischen) Formen des regulären Systems. Dunkles Rothgültigerz $= \overset{\prime}{Ag}{}^3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ und lichtes Rothgültigerz $= \overset{\prime}{Ag}{}^3 \overset{\prime\prime\prime}{As}$ krystallisiren in den nämlichen Rhomboëdern. Daher darf es nicht befremden, Auripigment (arseniges Sulfid, $\overset{\prime\prime\prime}{As}$) und Antimonglanz ($\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$) in Formen des 2 und 2gliedrigen Systems isomorph anzutreffen.

Uebrigens wiederholt es sich hier, wie ein dimorpher Körper in seinen beiden Formen mit zwei Reihen isomorpher Körper zusammenhängt, die, der Voraussetzung nach, es selbst unter sich sein müfsten. Wie wir sahen, war die Verbindung $Co S^2 + Co As^2$, d. h. Kobaltglanz isomorph mit Eisenbisulfuret ($Fe S^2$) als Schwefelkies. Nun sollte man glauben, der Arsenikkies, $Fe S^2 + Fe As^2$ müsse mit dem Kobaltglanz isomorph sein, da wir aufserdem schon isomorphe Eisen- und Kobaltverbindungen kennen gelernt haben. Dies ist jedoch nicht der Fall; wohl aber ist der Arsenikkies isomorph mit jener zweiten Form des Eisenbisulfurets, mit dem Speerkies. Wir werden auf den wahrscheinlichen Grund dieser Erscheinung weiter unten zurückkommen.

Schwefelnickel, $\overset{\prime}{Ni}$ (Haarkies), Arseniknickel, Ni As (Kupfernickel), und Antimonnickel, Ni Sb, sind isomorph in Formen des 6gliedrigen Systems. Hiernach würden sich Schwefel, Antimon und Arsenik gegenseitig ersetzen können.

Die Mehrzahl der Metalle selbst krystallisirt, soviel man weifs, in Formen des regulären Systems, z. B. Gold, Silber,

Kupfer, Eisen, Wismuth, Titan, Platin; und von den Nichtmetallen gehört der Phosphor und Kohlenstoff (als Diamant) hierher, wogegen Tellur, Antimon und Arsenik in Rhomboëdern, Formen des 6gliedrigen Systems, krystallisiren.

Wir haben nun im Bisherigen eine Reihe von Beispielen kennen gelernt, wo Körper in denselben Formen krystallisiren. Indessen ist diese Gleichheit keine absolute, sondern isomorphe Körper zeigen fast immer kleine Unterschiede in jenen Neigungswinkeln, welche, wie wir früher anführten, das Constante für die Krystallform jedes einzelnen Körpers sind. Nur die Formen des regulären Systems machen hiervon eine Ausnahme, sie sind wirklich isomorph (gleichgestaltet); alle übrigen müfste man dagegen, wie auch Einige vorgeschlagen haben, richtiger homöomorph (ähnlichgestaltet) nennen.

So beträgt der Neigungswinkel in den Endkanten des Hauptrhomboëders beim

Kalkspath	105° 5′
Bitterspath	106° 15′
Manganspath	106° 51′
Spatheisenstein	107°
Magnesitspath	107° 25′
Zinkspath	107° 40′

Derselbe Winkel beträgt beim

Eisenglanz	85° 58′
Korund	86° 6′

Der stumpfe Winkel des rhombischen Prismas, welches als die Abstumpfung der Seitenkanten eines Rhombenoktaëders gedacht wird, mifst beim

Weifsbleierz	117° 14′
Strontianit	117° 16′
Witherit	118° 30′

Denselben Winkel findet man beim

Bleivitriol	101° 32′
Schwerspath	101° 42′
Cölestin	104° 48′

Ferner ist dieser Winkel eines häufig vorkommenden Prismas beim

chromsauren Kali	$111^\circ\ 10'$
schwefelsauren Ammoniak	$111^\circ\ 15'$
selensauren Kali	$111^\circ\ 48',5$
schwefelsauren Kali	$112^\circ\ 22'$

Diese Beispiele, welche wir leicht mit vielen anderen vermehren könnten, werden jene Winkelunterschiede hinreichend nachweisen. Es entsteht nun die Frage: Kommen sie isomorphen Körpern wirklich zu, oder beruhen sie allein auf Unvollkommenheit der Messung?

Es ist allerdings eine unbestrittene Thatsache, dafs alle, auch selbst die besten, glattflächigsten Krystalle kleine Unterschiede in den gleichwerthigen Neigungswinkeln zeigen, und dafs dieselben bei weniger guten Krystallen, deren Flächen für die Messung mit dem Reflexionsgoniometer keine guten Spiegelbilder geben, auch zunehmen. Allein diese Differenzen erstrecken sich, wie die Erfahrung gezeigt hat, nur auf wenige Minuten, und es geht also daraus hervor, dafs solche, die man bei isomorphen Körpern beobachtet, und welche nicht selten 1°, auch mehr, betragen, wesentlich sein müssen. Dieser Schlufs erhält eine Bestätigung durch den Umstand, dafs jene Winkelunterschiede mit der chemischen Natur der Körper in einem gewissen Verhältnifs stehen. Wenn z. B. der Rhomboëderwinkel des kohlensauren Kalks (Kalkspaths) $105^\circ\ 5'$, der der kohlensauren Talkerde (des Magnesitspaths) $107^\circ\ 25'$ beträgt, so ist er beim Bitterspath, welcher als eine Verbindung beider in dem Verhältnifs von gleichviel Atomen $(\mathrm{Ca}\ddot{\mathrm{C}} + \mathrm{Mg}\ddot{\mathrm{C}})$ betrachtet werden kann, in der That das Mittel jener beiden Gröfsen, nämlich $\frac{105^\circ\ 5' + 107^\circ\ 25'}{2} = 106^\circ\ 15'$. Insbesondere aber stehen die Winkeldifferenzen, wie wir sogleich sehen werden, zu dem die Isomorphie bedingenden Atomvolum der Körper in einer bestimmten Beziehung.

Mitscherlich hat die wichtige Entdeckung gemacht, dafs die Krystallwinkel aller Systeme, mit Ausnahme des regulären, bei welchem Gleichheit in allen Axenrichtungen das Wesentliche ist, durch die Temperatur sich in einem gewissen Sinn ändern, so dafs z. B. der Rhomboëderwinkel des Kalkspaths in der Wärme weniger stumpf wird, das Rhomboëder selbst

cher Temperatur beobachteten Winkelunterschiede daraus erklären lassen.

Da die Isomorphie mit grofsem Recht als ein wichtiges Hülfsmittel zur Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung der Körper betrachtet wird, so mufs, wenn sie dies in allen Fällen wirklich sein soll, der Schlufs unbedingt richtig sein: dafs Gleichheit der Krystallform eine analoge Zusammensetzung, d. h. Gleichheit in der Zahl und Anordnung der Atome, bedinge.

Wir haben im Vorhergehenden eine grofse Anzahl von Beispielen kennen gelernt, wo dies in der That sich bestätigt. Die Isomorphie phosphorsaurer und arseniksaurer Salze, welche eine analoge Zusammensetzung beider Säuren fordert, die der schwefelsauren, selensauren, chromsauren und mangansauren Salze, wo dasselbe stattfand, die jener Metall- und Erdsalze, deren Basen sämmtlich entweder 1 At. Radikal und 1 At. Sauerstoff, wie Eisen-, Mangan-, Kobaltoxydul, Kupfer-, Nickel-, Zinkoxyd und Talkerde, oder 2 At. Radikal und 3 At. Sauerstoff enthalten, wie Thonerde, Eisen-, Mangan- und Chromoxyd, diese Isomorphien stehen mit den anderweitigen, aus chemischen Gründen über die atomistische Zusammensezzung jener Körper hergenommenen Schlüssen in vollkommenem Einklang.

Nur die Formen des regulären Systems machen eine sehr bemerkenswerthe Ausnahme. Denn neben den Fällen entschiedener Isomorphie, wie sie unter anderen die verschiedenen Alaunarten, die spinellartigen Fossilien u. s. w. darbieten, giebt es viele Körper, die in ihnen krystallisiren, und deren chemische Natur eine durchaus verschiedene ist. Alaun, Magneteisenstein, Diamant krystallisiren in Oktaëdern, und haben eine durchaus verschiedene chemische Natur. Chlornatrium, Schwefelblei (Bleiglanz), Würfelerz (ein wasserhaltiges Doppelsalz von arseniksaurem Eisenoxydul und Oxyd) krystallisiren in Würfeln, Phosphor und Granat in Granatoëdern.

Selbst in anderen Systemen treffen wir zuweilen, wenngleich seltener, eine Uebereinstimmung der Form neben entschiedener Unähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung. Salpetersaures Kali ($K\dddot{N}$) und kohlensaurer Kalk, $Ca\ddot{C}$ (als Arragonit), einerseits, so wie salpetersaures Natron und kohlensaurer Kalk (als Kalkspath) andererseits, haben dieselbe Form; wasserfreies schwefelsaures Natron (oder Silberoxyd) und übermangansaurer Baryt; schwefelsaurer Baryt und übermangansaures (überchlorsaures) Kali; Schwefel (in seiner 2. und 1gliedrigen Form) und zweifach schwefelsaures Kali; Kupfersulfuret (Cu^2S) und Schwefelsilber (AgS); salpetersaures Bleioxyd und salpetrigsaures Bleioxyd u. s. w.

Einige dieser Fälle hat man mit dem Grundgesetze der Isomorphie dadurch in Einklang zu bringen versucht, dafs man die Atomgewichte der Körper veränderte. Wenn Kupfersulfuret, welches aus 2 At. Kupfer und 1 At. Schwefel ($2.395{,}7\ Cu + 201{,}16\ S$) besteht, mit Schwefelsilber isomorph ist, welches 1 At. Silber und 1 At. Schwefel ($1351{,}6\ Ag + 201{,}16\ S$) enthält, so nahm man an, dafs wahrscheinlich dies letztere gleichfalls 2 At. Silber enthalte, dafs also diejenige Gewichtsmenge Silber, welche sich mit 100 Th. Sauerstoff oder 201,16 Th. Schwefel verbindet, nämlich 1351,6 Th., nicht das Gewicht von 1 At., sondern von 2 At. sei, so dafs 1 At. Silber $= \frac{1351{,}6}{2} = 675{,}8$ wäre. Denn alsdann würde das Schwefelsilber $= 2\,Ag + S$, und seine Isomorphie mit dem Kupfersulfuret $= 2\,Cu + S$ gerechtfertigt sein. Aus dieser Herabsetzung des Atomgewichts vom Silber auf die Hälfte folgt unmittelbar, dafs das Silberoxyd aus 2 At. Silber und 1 At. Sauerstoff bestehen mufs, und da schwefelsaures Silberoxyd und (wasserfreies) schwefelsaures Natron isomorph sind, so mufs auch das Natron eine analoge Zusammensetzung haben, aus 2 At. Natrium und 1 At. Sauerstoff bestehen, so dafs 290,9 Th., oder diejenige Quantität, welche sich mit 100 Th. = 1 At. Sauerstoff verbindet nicht mehr das Gewicht von 1 At., sondern von 2 At. Natrium ist, 1 At. Natrium mithin $\frac{290{,}9}{2} = 145{,}4$ wiegt. Das Natron

würde alsdann eine ganz andere Zusammensetzung als das Kali besitzen.

Andererseits hat man aus der Beobachtung, dafs schwefelsaures Silberoxyd die Form des übermangansauren Baryts besitzt, den Schlufs gezogen, dafs das Atomgewicht des Silbers verdoppelt werden müsse. Denn übermangansaurer Baryt ist $=BaO+Mn^2O^7=Ba+2Mn+8O$. Vom schwefelsauren Silberoxyd hingegen, welches $=AgO+SO^3=Ag+S+4O$ ist, würden 2 Atome $=2Ag+2S+8O$ sein. Auf diese Art stimmt die Zusammensetzung beider Salze bis auf die Atomenanzahl von Baryum und Silber überein. Nimmt man nun an, dafs das, was bisher 2 At. Silber waren, nur 1 At. sei, so würde die Zusammensetzung des Silbersalzes $=Ag+2S+8O$, wenigstens in Betreff der Zahl der Atome, mit der des Mangansalzes übereinstimmen, und ihre Isomorphie dadurch erklärt werden. Dann würde also das Gewicht von 2 At. Silber $=2\cdot 1351{,}6=2703{,}2$, wie bisher angenommen wurde, nur das Gewicht von 1 At. Silber bezeichnen.

Es geht also hieraus hervor, dafs gerade die entgegengesetzten Annahmen gemacht worden sind, um die Isomorphie in solchen Fällen zu erklären. Dies, mehr noch aber der Umstand, dafs in anderen Fällen derartige Hülfsmittel ganz unstatthaft sind, wie z. B. zur Erklärung der Isomorphie des Schwefels mit dem zweifach schwefelsauren Kali, führt die Ansicht herbei, dafs Gleichheit der Krystallform nicht nothwendig Analogie in der Zusammensetzung bedinge, wenn dieselbe auch, und vielleicht in der Mehrzahl der Fälle, stattfindet.

Man hat bisher ganz allgemein aus der Isomorphie von Verbindungen auf die Isomorphie ihrer Bestandtheile geschlossen. So aus der Isomorphie phosphorsaurer und arseniksaurer Salze auf die der Phosphor- und Arseniksäure nicht allein, sondern auch auf die des Phosphors und Arsenik. Nun zeigt aber die direkte Beobachtung, dafs die Krystallform des Phosphors dem regulären, die des Arseniks dem 6gliedrigen Systeme angehört. Beide sind also keineswegs isomorph. Eben so würde aus der Isomorphie gewisser Schwefel- und Arsenikmetalle die des Schwefels und Arseniks hervorgehen, wiewohl auch hier die Erfahrung dagegen streitet.

Man sieht also, dafs auch die Isomorphie von Verbindungen nicht nothwendig die Isomorphie ihrer Bestandtheile voraussetzt, wenn diese auch in manchen Fällen, wie zwischen Arsenik und Antimon, zwischen der Mehrzahl der übrigen Metalle u. s. w. erwiesen ist.

Andererseits entsteht die Frage: Haben Körper von analoger chemischer Zusammensetzung (aus einer gleichen Anzahl auf gleiche Weise mit einander verbundener Atome gebildet) nothwendig gleiche Krystallform; bedingt jene ihre Isomorphie?

Dafs dies nicht sein könne, haben wir an den früheren Beispielen schon mehrfach erfahren. Denn dann müfste der Eisenvitriol ($\dot{Fe}\dddot{S}+7\dot{\bar{H}}$) dieselbe Form wie der Zink- und Nickelvitriol und das Bittersalz haben, weil diese ihm analog zusammengesetzt sind, und auch aufserdem alle in diesen Salzen enthaltenen Basen in gewissen anderen Salzen isomorph sind. Während Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd analog zusammengesetzt und isomorph sind, ist das Manganoxyd, obwohl, es seiner Zusammensetzung nach, als $\dddot{\bar{Mn}}$ ebenfalls hieher gehört, doch nicht isomorph mit jenen, denn die Krystallform, in welcher es (als Braunit) in der Natur vorkommt, gehört nicht zum 6gliedrigen, sondern zum 4gliedrigen System. Auch Antimonoxyd und arsenige Säure, welche gleichfalls $=\dddot{\bar{R}}$ sind, zeigen zwar unter sich, doch nicht mit jenen Oxyden Isomorphie. Die Natronsalze sind nicht isomorph mit den entsprechenden und unter sich isomorphen Kali- und Ammoniaksalzen, während doch Kali und Natron $=\dot{R}$ sind; schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron krystallisiren in verschiedenen Formen. Manganoxydoxydul (Hausmannit) $=\dot{Mn}\dddot{\bar{Mn}}$ bildet 4gliedrige, Eisenoxydoxydul (Magneteisenstein) $=\dot{Fe}\dddot{\bar{Fe}}$ reguläre Krystalle. Titansäure und Zinnoxyd sind isomorph unter sich, aber nicht mit Mangansuperoxyd, obwohl alle 3 nach der Formel $\ddot{R}$ zusammengesetzt sind, und solcher Beispiele liefsen sich noch mehrere anführen.

Die Ursache hiervon scheint in der Dimorphie der Körper zu liegen. Wenn ein Körper, wie wir früher sahen, fähig ist, zwei oder selbst mehre von einander unabhängige For-

Wenn der kohlensaure Kalk bis jetzt nur in der Form des Kalkspaths bekannt wäre, so würden wir uns nicht erklären können, weshalb er mit kohlensaurem Baryt und Strontian nicht isomorph sei. Nun wissen wir aber, dafs er dies in seiner zweiten Form als Arragonit in der That ist. Wenn wir von der arsenigen Säure nur die oktaëdrische, vom Antimonoxyd nur die prismatische Form kennten, so würden beide Oxyde, bei analoger Zusammensetzung und selbst bei Isomorphie von Antimon und Arsenik, nicht isomorph sein. Wir wissen indefs, dafs beide dimorph, und in jeder der beiden Formen zugleich isomorph sind.

Wenn uns also Eisenoxyd in Rhomboëdern, Manganoxyd hingegen, bei analoger Zusammensetzung, in Quadratoktaëdern entgegentritt, so dürfen wir annehmen, dafs eins von ihnen, oder vielleicht beide dimorph seien, und dafs wir einst Eisenoxyd in Quadratoktaëdern oder Manganoxyd in Rhomboëdern antreffen werden.

Diese Voraussetzung hat sich, was Kali und Natron betrifft, bereits bestätigt, indem nach Frankenheim's Beobachtung das salpetersaure Kali unter Umständen auch in den Rhomboëdern des salpetersauren Natrons anschiefst.

Eine neue, in jeder Beziehung sehr interessante Bearbeitung hat die Lehre von der Isomorphie durch die Arbeiten von Kopp und Schröder über das Atomvolum der Körper erhalten, und wir wollen in dem Folgenden die Hauptresultate derselben, soweit sie hierher gehören, mittheilen.

Vergleicht man die Atomvolume isomorpher Körper mit einander, so ergiebt sich die wichtige Thatsache, dafs dieselben entweder gleich sind, oder zu einander in einem sehr einfachen Verhältnifs stehen. Wir wollen dies an einer Reihe von Beispielen erläutern, in denen wir die Atomgewichte, die spec. Gewichte mit dem Namen des Beobachters, und die daraus berechneten Atomvolume neben einander stellen.

Einfache Körper.

		Atomgewicht.	Spec.	Gewicht.	Atomvolum.
Gold	Au	1243,0	19,258	Brisson	64,54
Silber	Ag	1351,6	10,428	Karsten	129,61
Arsenik	As	470,0	5,628	Ders.	83,51
Antimon	Sb	806,4	6,700	Ders.	120,30

Oxyde.

		Atomgewicht.	Spec.	Gewicht.	Atomvolum.
Arsenige Säure	$\dddot{\mathrm{As}}$	1240,08	3,72	Ders.	333,4
Antimonoxyd	$\dddot{\mathrm{Sb}}$	1912,9	5,56	Ders.	344,04
Zinnoxyd (Zinnstein)	$\ddot{\mathrm{Sn}}$	935,29	6,96	Mohs	134,38
Titansäure	$\ddot{\mathrm{Ti}}$	503,69	3,931	Karsten	128,13
Thonerde (Rubin)	$\dddot{\mathrm{Al}}$	642,33	3,531	Brisson	181,93
Eisenoxyd (Eisenglanz)	$\dddot{\mathrm{Fe}}$	978,43	5,251	Mohs	186,33
Chromoxyd	$\dddot{\mathrm{Cr}}$	1003,6	5,21	Wöhler	192,63

Schwefelverbindungen.

		Atomgewicht.	Spec.	Gewicht.	Atomvolum.
Kupferglanz	$\acute{\mathrm{Cu}}$	992,56	5,695	Mohs	174,28
Silberkupferglanz	$\acute{\mathrm{Cu}} + \acute{\mathrm{Ag}}$	2545,23	6,255	Stromeyer	406,91

		Atomgewicht.	Spec. Gewicht.		Atomvolum
Schwefelblei	$\overset{\prime}{\mathrm{Pb}}$	1495,7	7,505	Karsten	199,3
Selenblei	$\bar{\mathrm{Pb}}$	1789,1	7,697	Stromeyer	232,44
Schwefelantimon	$\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$	2216,4	4,752	Karsten	466,41
Schwefelarsenik (Auripigment)	$\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{As}}$	1543,6	3,459	Ders.	446,24
Schwefelnickel (Haarkies)	$\overset{\prime}{\mathrm{Ni}}$	570,85	5,00	Breithaupt	114,17
Arseniknickel (Kupfernickel)	$\mathrm{Ni\,As}$	839,72	7,774	Ders.	108,07
Antimonnickel	$\mathrm{Ni\,Sb}$	1176,13	7,541	Ders.	155,98
Kobaltglanz	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Co}} + \mathrm{Co\,As^2}$	2080,39	6,298	Mohs	330,32
Nickelglanz	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Ni}} + \mathrm{Ni\,As^2}$	2081,77	6,238	Breithaupt	333,72
Schwefelkies	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$	741,53	5,00	Ders.	148,3
Speiskobalt	$\mathrm{Co\,As^2}$	1309,07	6,445	Ders.	203,1
Nickelantimonglanz	$\mathrm{Ni}\left\{\begin{matrix}\frac{1}{2}\mathrm{S^2}\\ \frac{1}{2}\mathrm{Sb^2}\end{matrix}\right.$	1377,3	6,58	Klaproth	209,2

		Atomgewicht.	Spec.	Gewicht.	Atomvolum.
Speerkies	$\overset{''}{Fe}$	741,53	4,65		159,46
Arsenikkies	$Fe \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} S^2 \\ \frac{1}{2} As^2 \end{matrix} \right.$	1010,41	5,84	Breithaupt	173,01
Dunkles Rothgültigerz	$\overset{,}{\dot{Ag}}{}^3 \overset{'''}{Sb}$	6874,7	5,831	Mohs	1179,0
Lichtes Rothgültigerz	$\overset{,}{\dot{Ag}}{}^3 \overset{'''}{As}$	6201,9	5,524	Ders.	1122,7

Salze.

Kalkspath	$\dot{Ca}\ddot{C}$	632,46	2,721	Ders.	232,43
Bitterspath	$\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \dot{Ca} \\ \frac{1}{2} \dot{Mg} \end{matrix} \right\} \ddot{C}$	583,62	2,884	Ders.	202,36
Manganspath	$\dot{Mn}\ddot{C}$	722,34	3,592	Ders.	201,1
Spatheisenstein	$\dot{Fe}\ddot{C}$	715,65	3,829	Ders.	186,9
Magnesitspath	$\dot{Mg}\ddot{C}$	534,79	3,001	Ders.	178,2
Zinkspath	$\dot{Zn}\ddot{C}$	779,67	4,442	Ders.	175,52
Witherit	$\dot{Ba}\ddot{C}$	1233,3	4,301	Ders.	286,75
Weifsbleierz	$\dot{Pb}\ddot{C}$	1670,9	6,465	Ders.	258,46

		Atomgewicht.	Spec.	Gewicht.	Atomvolum.
Strontianit	$\dot{Sr}\ddot{C}$	923,73	3,605	Mohs	256,24
Arragonit	$\dot{Ca}\ddot{C}$	632,46	2,931	Ders.	215,78
Schwerspath	$\dot{Ba}\dddot{S}$	1458,1	4,2	Karsten	347,15
Cölestin	$\dot{Sr}\dddot{S}$	1148,5	3,588	Ders.	320,08
Bleivitriol	$\dot{Pb}\dddot{S}$	1895,7	6,169	Ders.	307,29
Salpetersaurer Baryt	$\dot{Ba}\dddot{\bar{N}}$	1633,9	3,185	Ders.	513,0
Salpetersaurer Strontian	$\dot{Sr}\dddot{\bar{N}}$	1324,3	2,89	Ders.	458,25
Salpetersaures Bleioxyd	$\dot{Pb}\dddot{\bar{N}}$	2071,5	4,4	Ders.	470,8
Scheelbleierz	$\dot{Pb}\dddot{W}$	2877,7	8,1	Leonhard	355,27
Gelbbleierz	$\dot{Pb}\dddot{Mo}$	2293,0	6,76	Mohs	339,2
Scheelit	$\dot{Ca}\dddot{W}$	1839,2	6,04	Karsten	304,5
Schwefelsaures Kali	$\dot{K}\dddot{S}$	1091,1	2,662	Kopp	409,87
Chromsaures Kali	$\dot{K}\dddot{Cr}$	1241,7	2,705	Ders.	459,04

		Atomgewicht.	Spec. Gewicht.		Atomvolum.
Schwefelsaures Natron	$\dot{Na}\dddot{S}$	892,06	2,462	Mohs	362,33
Schwefelsaures Silberoxyd	$\dot{Ag}\dddot{S}$	1952,8	5,341	Karsten	365,65
Schwefelsaure Talkerde	$\dot{Mg}\dddot{S}+7\dot{H}$	1546,9	1,674	Kopp	924,06
Schwefelsaures Zinkoxyd	$\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$	1791,8	2,036	Mohs	880,06
Schwefelsaures Nickeloxyd	$\dot{Ni}\dddot{S}+7\dot{H}$	1758,2	2,037	Kopp	863,14
Schwefels. Manganoxydul	$\dot{Mn}\dddot{S}+5\dot{H}$	1509,5	2,095	Ders.	720,53
Schwefelsaures Kupferoxyd	$\dot{Cu}\dddot{S}+5\dot{H}$	1569,3	2,274	Ders.	690,1
Thonerde-Kalialaun	$\dot{K}\dddot{S}+\ddot{Al}\dddot{S}^3+24\dot{H}$	5936,5	1,724	Ders.	3443,4
Thonerde-Ammoniakalaun	$\dot{N}H^4\dddot{S}+\ddot{Al}\dddot{S}^3+24\dot{H}$	5673,6	1,626	Ders.	3489,2
Eisen-Ammoniakalaun	$\dot{N}H^4\dddot{S}+\ddot{Fe}\dddot{S}^3+24\dot{H}$	6009,7	1,712	Ders.	3510,2
Chrom-Kalialaun	$\dot{K}\dddot{S}+\ddot{Cr}\dddot{S}^3+24\dot{H}$	6295,8	1,848	Ders.	3406,8

Aus den vorstehenden Beispielen geht, wie dies zuerst von Kopp hervorgehoben wurde, der Schlufs hervor, dafs isomorphe Körper nahe gleiches Atomvolum haben. Die Differenzen, welche sich zeigen, entsprechen den Winkeldifferenzen, welche wir an ihren Krystallen beobachten. So ist beim kohlensauren Strontian und Bleioxyd, bei denen die Isomorphie am vollkommensten in der ganzen Gruppe ist, auch das Atomvolum fast genau dasselbe. So nimmt bei den rhomboëdrischen Carbonaten das Atomvolum in dem Mafse zu, als der Endkantenwinkel des Hauptrhomboëders abnimmt.

Zinkspath	107° 40′	175,52
Magnesitspath	107° 25′	178,20
Spatheisenstein	107° 0′	186,9
Manganspath	106° 51′	201,1
Bitterspath	106° 15′	202,36
Kalkspath	105° 5′	232,43

Wenn also z. B. im Kalkspath die kohlensaure Kalkerde, deren Atomvolum = 232 ist, zum Theil durch kohlensaure Talkerde ersetzt wird, bei der jenes nur 178 beträgt, und also Bitterspath entsteht, so vermindert sich das Atomvolum, der Kantenwinkel aber vergröfsert sich.

Kopp hat nachgewiesen, wie dieses merkwürdige Wechselverhältnifs zu erklären sei. Da durch Erwärmung eines Körpers sein spec. Gewicht abnimmt, sein Atomvolum mithin sich vergröfsert, während gleichzeitig, wie Mitscherlich gefunden hat, der Rhomboëderwinkel weniger stumpf wird, so ist klar, dafs, wenn man z. B. Zinkspath erwärmte, dieser Winkel und sein Atomvolum den entsprechenden Gröfsen beim Kalkspath gleich werden kann.

Man kann daher wohl sagen: Isomorphe Körper haben gleiches Atomvolum, oder, was dasselbe ist: bei isomorphen Körpern verhalten sich die spec. Gewichte wie die Atomgewichte. Die Atome isomorpher Körper haben also nicht allein gleiche Form, sondern auch dasselbe Volum, gleiche Gröfse.

Allerdings giebt es einige Fälle, in welchen die Atomvolume isomorpher Körper nicht gleich sind, sondern in einem einfachen Verhältnifs zu einander zu stehen scheinen. So ist das

Atomvolum des Goldes halb so grofs als das des Silbers; das des Antimons ist das Anderthalbfache von dem des Arseniks, sowie das des Antimonnickels das Anderthalbfache von dem des Arseniknickels ist. Auch das Atomvolum des Kobaltbiarseniets ist $1\frac{1}{2}$mal so grofs als das des Eisenbisulfurets. Diese Beispiele sind indessen noch zu wenig zahlreich und nicht hinreichend fest begründet, um daraus den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs in manchen Fällen auch 2 At. eines Körpers dieselbe Form und Gröfse haben können, wie 1 At. eines anderen, so dafs 2 At. von jenem mit 1 At. von diesem isomorph seien; oder dafs dasselbe zwischen 3 und 2 Atomen je zweier Körper stattfinde.

Wenn die Isomorphie darin ihren Grund hat, dafs die Atome verschiedener Körper dieselbe Form und Gröfse besitzen, so ist es allerdings denkbar, dafs, um diese Gleichheit herzustellen, von manchen Körpern 2, 3 oder mehr Atome nöthig sein können.

Man hat häufig aus der Isomorphie von Verbindungen auf die ihrer Bestandtheile geschlossen (S. 246). Da Zinnoxyd und Titansäure isomorph sind (weil ihre Atome gleiche Gröfse besitzen), so schlofs man, müsse Zinn mit Titan isomorph sein. Die Erfahrung spricht dagegen, und in der That ist das Atomvolum beider Körper verschieden, denn die Gröfse des Zinnatoms verhält sich zu der des Titanatoms wie 101 : 57. Weder Phosphor und Arsenik, noch Phosphorsäure und Arseniksäure sind isomorph, wohl aber ihre entsprechenden Salze.

Die schwefelsauren Salze von Kupferoxyd, Eisen-, Kobalt-, Manganoxydul, Nickel-, Zinkoxyd und Talkerde sind bei gleichem Wassergehalt isomorph; daraus folgt aber nicht die Isomorphie jener Oxyde, deren Atomvolume verschieden sind. Wohl aber wissen wir, dafs die darin enthaltenen Metalle gleiches Atomvolum besitzen, etwa = 44 (vgl. S. 184.), mithin isomorph sind. (So weit man sie kennt, gehören ihre Krystalle dem regulären System an.) In ihren isomorphen Salzen findet also die gegenseitige Ersetzung der Bestandtheile nur von Seiten der Metalle, nicht der Oxyde, statt.

Da die spec. Gewichte, und folglich auch die Atomvolume von Baryum, Strontium und Calcium nicht direkt fest-

Während Eisenoxyd und Chromoxyd isomorph sind, können Eisen und Chrom dies nicht sein, denn ihre Atomvolume stehen in dem Verhältnifs von 44 : 69.

In anderen Fällen dagegen ist die Isomorphie von Verbindungen begleitet von der ihrer Bestandtheile. So sind die entsprechenden molybdän- und wolframsauren Salze isomorph; Molybdän- und Wolframsäure einerseits, sowie Molybdän und Wolfram andererseits, müssen unter sich gleichfalls isomorph sein, wiewohl wir ihre Krystallform nicht kennen; aber ihre resp. Atomvolume sind gleich.

Platin und Palladium (und ohne Zweifel auch Iridium und Osmium) sind unter sich isomorph, gleichwie es ihre Doppelchloride sind.

Chlor, Brom, Jod und Cyan sind isomorph, für sich sowohl, wie in ihren Verbindungen. (Die Kalium- und Ammoniumverbindungen krystallisiren in Würfeln u. s. w.)

Natronsalze sind mit Silbersalzen isomorph; Natron ist es, wie es scheint, mit Silberoxyd, nicht aber Natrium und Silber direkt, sondern 1 At. Silber mit 2 At. Natrium, weil ihre Atomvolume sich fast = 1 : 2 verhalten. Da wir nun wissen, dafs Natron und Kali unter Umständen isomorphe Verbindungen geben, so wird es nicht befremden, zu sehen, dafs ihre Atomvolume gleichfalls in dem Verhältnifs von 1 : 2 stehen, und so werden auch Kali- und Silbersalze isomorph sein. (Wahrscheinlich ist dies beim salpetersauren Kali und salpetersauren Silberoxyd der Fall, die beide 2- und 2gliedrig sind.)

Wir haben schon früher einiger Fälle gedacht, wo Körper von ganz unvergleichbarer chemischer Zusammensetzung dieselbe, oder doch nahe dieselbe Krystallform besitzen, also isomorph zu sein scheinen. Wir sahen auch, auf welche Art man, freilich mit widersprechenden Resultaten, manche derselben zu erklären versucht hat. Stellen wir einige von ihnen hier zusammen, um ihr Atomvolum vergleichen zu können.

Leucit	$K^3 Si^2 + 3 \dddot{Al} \dddot{Si}^2$	8315,2	2,5	3326
Analcim	$\dot{Na}^3 Si^2 + 3 \dddot{Al} \dddot{Si}^2 + 6 \dot{\bar{H}}$	8393,0	2,1	3997

Viergliedriges System:

Braunit	$\dddot{\bar{Mn}}$	991,77	4,9	202
Kupferkies	$\overset{\prime}{\bar{Cu}} \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$	2274,46	4,17	545

Zwei- und zweigliedriges System:

Arragonit	$\dot{Ca} \ddot{C}$	632,46	2,95	214
Salpeter	$\dot{K} \overset{\therefore}{\bar{N}}$	1266,96	2,06	615
Schwefelantimon	$\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Sb}}$	2216,4	4,752	466
Bittersalz	$\dot{Mg} \dddot{S} + 7 \dot{\bar{H}}$	1546,9	1,674	924
Manganit	$\dddot{\bar{Mn}} + \dot{\bar{H}}$	1104,25	4,8	230
Prehnit	$\dot{Ca}^2 \dddot{Si} + \dddot{Al} \dddot{Si} + \dot{\bar{H}}$	2621,5	2,9	901

Zwei- und eingliedriges System:

Augit	$\left.\begin{matrix} \frac{1}{2} \dot{Ca}^3 \\ \frac{1}{2} \dot{Mg}^3 \end{matrix}\right\} \dddot{Si}^2$	2076,17	3,06	678
Borax	$\dot{Na} \ddot{B}^2 + 10 \dot{\bar{H}}$	2388,1	1,72	1388
Natrolith	$\dot{Na} \dddot{Si} + \dddot{Al} \dddot{Si} + 2 \dot{\bar{H}}$	2412,8	2,256	1069
Skolecit	$\dot{Ca} \dddot{Si} + \dddot{Al} \dddot{Si} + 3 \dot{\bar{H}}$	2490,4	2,214	1125

Sechsgliedriges System:

Kalkspath	$\dot{Ca} \ddot{C}$	632,46	2,721	232
Salpeters. Natron	$\dot{Na} \overset{\therefore}{\bar{N}}$	1067,9	2,2	485

Berücksichtigt man vorzüglich die am besten gekannten Beispiele, so möchte es wohl mehr als bloſser Zufall sein, daſs ihre Atomvolume entweder nahe gleich sind, oder zu einander in einem einfachen Verhältnisse stehen, wovon ihre Isomorphie die Folge ist. So verhalten sich die Atomvolume von

Arragonit und Salpeter = 1 : 3, die von Kalkspath und salpetersaurem Natron = 1 : 2, die von Schwefelantimon und Bittersalz ebenso, von Augit und Borax desgleichen, von Manganit und Prehnit = 1 : 4. Verbindungen, welche statt 1 At. Kali 1 At. Natron + 2 At. Wasser enthalten, sind isomorph, ebenso solche, die statt 1 At. Natron 1 At. Kalk + 1 At. Wasser enthalten. Die Atomvolume (die der Hydrate als die Summe der Atomvolume ihrer Bestandtheile berechnet) verhalten sich in der That in beiden Fällen fast = 1 : $1\frac{1}{2}$. Denn es ist:

Atomvolum	von $\dot{K}$	= 222
	von $\dot{Na} + 2\dot{H}$	= 364
	von $\dot{Na}$	= 140
	von $\dot{Ca} + \dot{H}$	= 224

Wenn man die Isomorphie chemischer Verbindungen als ein vorzügliches Hülfsmittel betrachtet, die atomistische Zusammensetzung zu bestimmen oder zu bestätigen, so haben doch die im Vorhergehenden dargelegten Betrachtungen gezeigt, dafs dies nicht unbedingt in allen Fällen statthaft sei; dafs Isomorphie sich auch mit unähnlicher Zusammensetzung verträgt, wenn nur die Atome gleiche Gröfse haben, oder ihre Gröfse in einem rationalen Verhältnisse steht. Indessen ist doch die Mehrzahl der Fälle dem Schlufs günstig, dafs Gleichheit der Form analoge Zusammensetzung bedinge.

Elfter Abschnitt.

Specifische Wärme der Atome.

Es ist eine wohl erwiesene Thatsache, dafs die Quantität Wärmestoff, welche gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper bedürfen, um ihre Temperatur um eine und dieselbe Gröfse, z. B. um einen Thermometergrad, zu erhöhen, eine sehr verschiedene ist, d. h. dafs die Wärmecapacität der Körper, oder ihre spec. Wärme sehr ungleich ist. Wir ha-

ben schon bei einer anderen Gelegenheit der Thatsache erwähnt, dafs Wasser 30mal mehr Wärme wie Quecksilber bedarf; wenn gleiche Gewichtsmengen beider Körper ihre Temperatur um dieselbe Gröfse ändern sollen, weshalb man sagt, die Wärmecapacität des Wassers sei 30mal gröfser als die des Quecksilbers. Geht man hier, wie beim spec. Gewicht, von einer gewissen Einheit aus, welche die Wärmecapacität irgend eines gewählten Körpers (gewöhnlich des Wassers) bezeichnet, so erhalten alle übrigen Körper gewisse Zahlen, welche ihre specifische Wärme ausdrücken.

In der Regel setzt man die spec. Wärme des Wassers $= 1{,}000$, die des Quecksilbers, welche nur $\frac{1}{30}$ von der des Wassers ist, beträgt mithin $\frac{1{,}000}{30} = 0{,}0333$. Die Zahl 0,0333 bezeichnet also die spec. Wärme des Quecksilbers. Es ist wohl zu bemerken, dafs diese Zahlen sich immer auf gleiche Gewichtsmengen der Körper beziehen.

Wir können uns hier nicht darauf einlassen, die Methoden zu beschreiben, deren man sich zur Ausmittelung der spec. Wärme der Körper bedient. Es giebt deren für feste und flüssige Körper drei, nämlich: 1) die Calorimetermethode, nach welcher man die Quantität Eis bestimmt, welche gleiche Gewichtsmengen der Körper in einem dazu von Lavoisier und La Place angewandten Apparate, dem Calorimeter, zum Schmelzen bringen; 2) die Mischungsmethode, nach welcher die Körper mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gemischt werden, und man ihre Temperatur mit der des Gemisches vergleicht; und 3) die Erkaltungsmethode, wonach man die Zeit bestimmt, innerhalb welcher die Temperatur gleicher Gewichtsmengen der verschiedenen Körper sich um dieselbe Gröfse erniedrigt.

Mittelst der einen oder der anderen dieser Methoden ist nun die spec. Wärme der Körper von vielen und ausgezeichneten Physikern und Chemikern bestimmt worden. Lavoisier und La Place, Dulong und Petit, Delaroche und Bérard, Neumann, Avogadro, und insbesondere in neuester Zeit Regnault, haben sich mit diesem wichtigen Gegenstande beschäftigt.

Für die Chemie erlangte dieser Gegenstand ein hohes Interesse, als Dulong und Petit aus ihren Versuchen über die spec. Wärme der einfachen Stoffe das Gesetz ableiteten, dafs die Atome aller einfachen Körper genau die nämliche Wärmecapacität besitzen, indem sie fanden, dafs, wenn man die spec. Wärme derselben (für gleiche Gewichtsmengen) mit den Atomgewichten multiplicirt, als Produkt eine constante Zahl erhalten wird.

Dieses Gesetz legte der Bestimmung der spec. Wärme der Körper für die Theorie der Chemie eine besondere Wichtigkeit bei, denn wenn es allgemein richtig war, so konnte man das Atomgewicht aller einfachen Körper aus ihrer spec. Wärme sehr leicht berechnen, und die Chemiker hatten also ein Mittel erhalten, sowohl das Atomgewicht an neuen Körpern zu bestimmen, als auch die Richtigkeit schon bekannter Atomgewichte zu controlliren.

Wir wollen dies durch ein Beispiel anschaulich zu machen suchen. Ist die spec. Wärme des Wassers = 1,000, so ist z. B. nach Dulong und Petit die spec. Wärme des Kupfers = 0,0949. Multiplicirt man diese Zahl mit dem Atomgewicht des Kupfers, mit 395,7, so erhält man die Zahl 37,55. Die spec. Wärme des Zinks = 0,0927, mit seinem Atomgewicht = 403 multiplicirt, giebt ebenfalls 37,36, also nahe soviel wie vorher, und so geben alle einfache Körper auf diese Art immer Zahlen, welche zwischen 37 und 39 schwanken, was nur von den Unvollkommenheiten der Versuche herrühren kann. Wäre die richtige Zahl, als welche man das Mittel aller annehmen könnte, = 37,5, so würde man z. B. das Atomgewicht des Zinks, wenn dasselbe unbekannt wäre, mittelst seiner spec. Wärme leicht finden, in sofern man die Zahl 37,5 nur durch die letztere zu dividiren braucht. Bezeichnet nämlich W die spec. Wärme, A das Atomgewicht eines Körpers, und ist, wie wir aus jenen Beispielen sahen, $W \cdot A = 37{,}5$, so ist $A = \frac{37{,}5}{W}$.

So würde also das Atomgewicht des Zinks $= \frac{37{,}5}{0{,}0927} = 403$ sein.

Als Dulong und Petit diese wichtige Entdeckung machten, bemerkten sie indessen, dafs die damals festgestellten Atomgewichte mehrerer einfacher Körper mit ihrem Gesetze nicht in Einklang standen; sie waren entweder gröfser oder kleiner, als sie es hätten sein sollen, jedoch so, dafs sie zu dieser aus der spec. Wärme berechneten Gröfse in der Regel in einem einfachen Verhältnisse standen, indem sie $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, 3mal so grofs waren. Dulong und Petit sahen sich, von der allgemeinen Gültigkeit ihres Gesetzes überzeugt, in Folge dessen veranlafst, die gebräuchlichen Atomgewichte in solchen Fällen mit 2, 3, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ zu multipliciren, damit sie jene constante Zahl gäben, und folglich ihrem Gesetze entsprächen.

Zur Zeit als jene Physiker ihre Untersuchungen anstellten, waren die Atomgewichte von den Chemikern noch nicht so genau bestimmt, als sie es jetzt sind, wo man in der Isomorphie ein neues Hülfsmittel zu ihrer Feststellung gefunden hat. Nun ist aber auch die spec. Wärme der einfachen Stoffe in neuester Zeit von Regnault von neuem bestimmt worden, und zwar unter Anwendung aller Hülfsmittel, welche die Physik in dieser Beziehung darbietet. Diese ausgezeichnete Arbeit hat im Allgemeinen die Zahlen, welche Dulong und Petit fanden, bestätigt, allein sie hat zugleich den Beweis geliefert, dafs das von jenen beiden Physikern ausgesprochene Gesetz nicht in allen Fällen unbedingt gültig sei, und dafs man oft alle anderen aus chemischen Gründen, aus der Isomorphie u. s. w. abgeleiteten Folgerungen verwerfen müfste, wenn man die Atomgewichte in allen Fällen mit dem Dulong-Petitschen Gesetze in Uebereinstimmung bringen wollte.

In der folgenden Tabelle stehen die festen und flüssigen einfachen Stoffe, ihre spec. Wärme, nach der Angabe von Regnault, ihr Atomgewicht nach der Bestimmung von Berzelius, und die durch Multiplication beider erhaltene constante Zahl, in der Ordnung, wie die spec. Wärme sich vergröfsert (oder, was im Allgemeinen dasselbe ist, wie das Atomgewicht abnimmt).

	Spec. Wärme (Wasser = 1,000).	Atom-gewicht.	Produkt.
Blei	0,0314	1294,50	40,647
Platin	0,03243	1233,50	39,993
Gold	0,03244	1243,01	40,328
Quecksilber	0,03332	1265,82	42,149
Wolfram	0,03636	1183,00	43,002
Antimon	0,05077	806,45	40,944
Tellur	0,05155	801,76	41,549
Jod	0,05412	789,75	42,703
Zinn	0,05623	735,29	41,345
Kadmium	0,05669	696,77	39,502
Palladium	0,05927	665,90	39,468
Molybdän	0,07218	598,52	43,163
Arsenik	0,0814	470,04	38,261
Selen	0,0837	494,58	41,403
Kupfer	0,09515	395,69	37,849
Zink	0,09555	403,23	38,526
Kobalt	0,10696	368,99	39,468
Nickel	0,10863	369,68	40,160
Eisen	0,11379	339,21	38,597
Phosphor	0,1887	196,14	37,024
Schwefel	0,20259	201,16	40,754

Bei allen diesen Körpern ist also das Produkt aus der spec. Wärme und dem Atomgewicht eine zwischen 37 und 42 schwankende Zahl, von der es glaublich ist, dafs sie in der That bei allen absolut dieselbe sein würde, wenn die Bestimmungen der spec. Wärme und der Atomgewichte nicht Resultate von Versuchen wären, die, wenngleich mit aller Sorgfalt angestellt, doch niemals vollkommen richtig sind [1]).

Je gröfser also die spec. Wärme eines Körpers, um so geringer ist das Gewicht seiner Atome. Die Zahlen, welche die spec. Wärme ausdrücken, gelten hier für gleiche Gewichts-

1) Regnault hat mit grofser Sorgfalt alle Umstände in Betracht gezogen, die auf die Aenderung der spec. Wärme eines Körpers von Einflufs sind. Bekanntlich nimmt sie mit der Temperatur zu, und ändert sich mit der Dichtigkeit. So gab kalt gehämmertes Kupfer nur 0,09332 für seine spec. Wärme.

mengen, so dafs z. B. die Quantitäten Wärme, welche gleiche Gewichtsmengen Kupfer und Eisen bedürfen, damit ihre Temperatur um 1° oder um 5° steige, sich verhalten wie 9515:11379, wobei wir in Gedanken ergänzen, dafs dieselbe Menge Wasser für diesen Zweck einer 100000 betragenden Quantität Wärme bedarf.

Wir können nun aber auch leicht berechnen, wie viel Wärme nöthig sein würde, um gleiche Atomgewichte, d. h. um 1 At. der verschiedenen Körper um eine gleiche Gröfse, um 1° oder 5°, zu erwärmen, wenn wir dabei die Zahl 1,00000 als diejenige Wärmemenge betrachten, deren 1 At. Wasser dazu bedarf, wenn also 1,0000 die spec. Wärme von 1 At. Wasser ist.

Wir dürfen zu dem Ende nur die spec. Wärme eines Körpers mit dem Gewicht eines Atoms multipliciren, und das Produkt durch das Gewicht von 1 At. Wasser (112,48) dividiren, oder, was dasselbe ist, jene constante Zahl, die dieses Produkt darstellt, durch 112,48 dividiren. Der Quotient wird also stets derselbe sein, d. h. die spec. Wärme eines Atoms der verschiedenen Körper ist gleich; die Körper bedürfen, in dem Gewichtsverhältnifs ihrer Atome angewandt, gleicher Wärmemengen, damit sich ihre Temperatur um dieselbe Gröfse erhöhe.

Allein die obige Tabelle enthält nicht alle einfachen Stoffe; es bleiben noch einige übrig, welche wir nun in gleicher Art zusammenstellen wollen.

	Spec. Wärme.	Atomgewicht.	Produkt.
Silber	0,05701	1351,61	77,054
Wismuth	0,03084	886,92	30,022
Uran	0,06190	2711,36	167,840
Kohle:			
a) Diamant	0,14687	75,85	11,141
b) Graphit	0,20187		15,311

Diese Körper sind es also, welche eine Ausnahme von dem Dulong-Petitschen Gesetze machen, in sofern das Produkt ihrer spec. Wärme und ihres Atomgewichts nicht jene constante Zahl giebt.

Beim Silber erhält man sie indessen durch Division mit

2; denn $\frac{77,054}{2} = 38,527$. Wenn also das Atomgewicht des Silbers $\frac{1351,61}{2} = 675,8$ wäre, so würde es jenem Gesetze vollkommen entsprechen, und dies war der Grund, weshalb Dulong und Petit in der That 675,8 als das Atomgewicht des Silbers ansahen.

Bei Gelegenheit der Isomorphie haben wir schon gesehen, dafs einige Chemiker zu demselben Schlufs gelangt sind, während Andere im Gegentheil eine Verdoppelung des bisherigen Atomgewichts des Silbers in Vorschlag brachten. Die Betrachtung der Atomvolume hat uns indessen gelehrt, dafs die Isomorphie nicht nothwendig eine gleiche Anzahl von Atomen voraussetzt, dafs 1 At. eines Körpers mit 2, 3 u. s. w. Atomen eines anderen isomorph sein kann, so dafs daraus nicht direkt die Nothwendigkeit hervorgeht, das Silberatom auf die Hälfte oder auf das Doppelte seines bisherigen Werthes zu setzen.

Die spec. Wärme des Silbers führt diesen Schlufs eben so wenig herbei, denn man darf nur annehmen, — und wir haben allen Grund zu glauben, dafs dem so sei, — dafs die spec. Wärme des Silberatoms doppelt so grofs sei, als die der früher aufgezählten Stoffe, so bleibt sein Atomgewicht unverändert.

Das Wismuth hat die Zahl 30,022 gegeben, also etwa $\frac{2}{3}$ von der in den übrigen Fällen erhaltenen. Nun hatte Berzelius früher das Atomgewicht dieses Metalls zu 1330 bestimmt, seit indessen Stromeyer eine höhere Oxydationsstufe desselben entdeckt hatte, deren Sauerstoffgehalt sich zu dem des Oxyds $= 3:2$ verhält, so mufste das letztere, welches früher $= Bi^2O^3$ war, jetzt $= BiO$ werden, während das Superoxyd $= Bi^2O^3$ ist. Danach reducirte Berzelius das Atomgewicht des Wismuths auf $\frac{2}{3}$ seines bisherigen Werths, d. h. auf 886,92.

Nun zeigt es sich, dafs das ältere Atomgewicht mit dem Gesetze von Dulong und Petit direkt übereinstimmt, denn man hat alsdann:

	Spec. Wärme.	Atomgewicht.	Produkt.
Wismuth	0,03084	1330,38	41,029

Wenn aber das Atomgewicht des Wismuths nur $\frac{2}{3}$ von 1330,38 = 886,92 ist, wie wir mit Berzelius jetzt annehmen, so ist die spec. Wärme des Wismuthatoms nur $\frac{2}{3}$ von derjenigen der früher angeführten einfachen Körper.

Nun soll sich aber die Krystallform des Schwefelwismuths, welches dem Oxyde proportional zusammengesetzt ist, nach Phillips der des Schwefelantimons $\overset{'''}{Sb}$ nähern, wodurch es wahrscheinlich würde, dafs auch jenes $= \overset{'''}{Bi}$, das Oxyd mithin $= \dddot{Bi}$, wie früher, wäre, so dafs das Atomgewicht des Metalls auch seinen früheren Werth wiedererhielte. Auch hat Jacquelin zu zeigen gesucht, dafs Wismuthchlorid und Antimonchlorid proportionale Verbindungen seien, und das Wismuthsuperoxyd der antimonigen Säure entspreche. Dann würden sich freilich die Sauerstoffmengen beider Oxyde des Wismuths nicht = 2 : 3, sondern = 3 : 4 verhalten. Regnault hat sich in Folge dieser Betrachtungen veranlafst gesehen, das ältere Atomgewicht des Wismuths wieder anzunehmen.

Das Atomgewicht des Urans müfste auf $\frac{1}{4}$ seines bisherigen Werths herabgesetzt werden, d. h. $= \frac{2711,36}{4} = 677,84$ sein, wenn sein Atom dieselbe spec. Wärme wie die Mehrzahl der übrigen Stoffe haben soll; denn es ist alsdann:

	Spec. Wärme.	Atomgewicht.	Produkt.
Uran	0,0619	677,84	41,96

Was also bisher 1 At. Uran war, müfste als das Gewicht von 4 At. betrachtet werden; das Uranoxydul, $= UO$, würde demzufolge $= U^4 O$, das Uranoxyd, $= U^2 O^3$, würde $= U^8 O^3$ sein, was mehr als unwahrscheinlich ist. Auch hier müssen wir also annehmen, dafs die spec. Wärme eines Uranatoms 4mal gröfser als die der meisten übrigen einfachen Körper sei.

Nun hat aber Péligot vor Kurzem die wichtige Entdeckung gemacht [1]), dafs die Substanz, welche man bisher für metallisches Uran hielt, eine Oxydationsstufe des wirklichen

1) Poggendorff's Annal. Bd. LIV. S. 122. Liebig's und Wöhler's Annal. Bd. XLI. S. 141.

des Urans zu 750 bestimmt.

Es ist also klar, dafs man die spec. Wärme des Urans noch nicht kennt.

Die spec. Wärme der Kohle hat in ihren verschiedenen Zuständen so abweichende Zahlen gegeben, welche mit dem Atomgewicht in gar keiner einfachen Beziehung zu stehen scheinen, dafs Regnault dadurch zu der Annahme geführt wurde, ihre spec. Wärme sei in Verbindungen eine andere als im isolirten Zustande.

Was nun die spec. Wärme der einfachen gasförmigen Körper betrifft, so weifs man aus den Versuchen von Delarive und Marcet, dafs sie für gleiche Volume dieselbe ist, wiewohl nur Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bisher untersucht wurden. Diese Thatsache war es gerade, welche die Annahme hervorrief, dafs gleiche Volume der einfachen Gase eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten.

Natürlich ist die spec. Wärme gleicher Gewichte der Gase sehr verschieden. Sie ist nämlich, wenn die eines gleichen Gewichts Wasser $= 1,000$ ist, für:

Sauerstoffgas	0,236
Wasserstoffgas	3,294
Stickgas	0,275

Man erhält daraus die spec. Wärme für gleiche Volume, wenn man diese Zahlen mit dem Gewicht eines Volums (dem spec. Gewicht) multiplicirt. Es ist dann die spec. Wärme von:

Sauerstoffgas	$0,236 \cdot 1,1026 = 0,26021$
Wasserstoffgas	$3,294 \cdot 0,0688 = 0,22662$
Stickgas	$0,275 \cdot 0,976 = 0,26840$

Ebenso erhält man die spec. Wärme für gleiche Atome (für 1 At. eines jeden Körpers), wenn man jene Zahlen mit dem Gewicht eines Atoms multiplicirt, und das Produkt durch das Gewicht eines Atoms Wasser (112,48) dividirt. Es ist alsdann:

	Spec. Wärme.	Atomgewicht.	Produkt.	Spec. Wärme von 1 Atom.
Sauerstoff	0,236	100,00	23,6	0,210
Wasserstoff	3,294	6,24	20,55	0,183
Stickstoff	0,275	88,5	24,33	0,216

Es ist also die spec. Wärme eines Atoms dieser gasförmigen Körper bei allen dieselbe.

Vergleichen wir sie aber mit derjenigen von 1 At. der übrigen einfachen Stoffe, so ergiebt sich, dafs sie nur etwa halb so grofs als diese ist, wiewohl dieser Schlufs wegen der Verschiedenheit des Aggregatzustandes vielleicht nicht so direkt gezogen werden darf.

Aus allen, die spec. Wärme einfacher Stoffe betreffenden Thatsachen ergiebt sich nun, dafs das Gesetz von Dulong und Petit: das Atom aller einfachen Körper hat dieselbe spec. Wärme, nicht allgemein gültig ist, sondern dafs man sagen mufs: Die spec. Wärme der Atome einfacher Körper steht in einem einfachen Verhältnifs unter sich; sie ist entweder dieselbe, oder ein Vielfaches (Multiplum), oder endlich ein Bruchtheil von jener.

Ist sie z. B. $=1$ beim Kupfer, Eisen, Blei, Phosphor, Schwefel, und überhaupt bei der Mehrzahl der Körper, so ist sie $=2$ beim Silber, $=\frac{2}{3}$ beim Wismuth u. s. w.

Die spec. Wärme zusammengesetzter Körper ist gleichfalls der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, mit denen sich insbesondere Neumann, Avogadro und Regnault beschäftigt haben. Der Erstere fand, dafs die Atome der verschiedenen chemischen Verbindungen keineswegs dieselbe spec. Wärme besitzen, dafs dies aber wohl zwischen Verbindungen derselben Art, z. B. zwischen den Salzen einer und derselben Säure der Fall sei, so dafs die spec. Wärme solcher Verbindungen sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte verhält. So steht nach ihm die spec. Wärme von 1 At. der kohlensauren Salze zu derjenigen von 1 At. schwefelsaurer Salze in dem Verhältnifs von 117 : 138.

Regnault hat in dieser Beziehung besonders die Me-

talllegirungen, die Oxyde, Schwefel-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen und die Sauerstoffsalze untersucht.

Die weniger leicht schmelzbaren Legirungen geben durch Multiplikation ihrer spec. Wärme und ihres Atomgewichts dieselbe constante Zahl wie die Metalle selbst, so daſs die spec. Wärme ihrer Atome dieselbe ist. Dies ist nicht bei den leichtflüssigen Legirungen der Fall.

Bei den Oxyden von analoger Zusammensetzung ist die spec. Wärme eines Atoms dieselbe, so daſs sie also für gleiche Gewichtsmengen sich umgekehrt wie die Atomgewichte verhält.

Bei den übrigen Verbindungsreihen wurde dasselbe Resultat erhalten. Regnault stellt es überhaupt als ein allgemeines Gesetz auf. Die Atome zusammengesetzter Körper, welche aus einer gleichen Anzahl einfacher Atome bestehen, und gleiche Constitution besitzen, haben gleiche spec. Wärme, oder bei gleichen Gewichtsmengen verhält sich die spec. Wärme umgekehrt wie das Atomgewicht.

So ist die constante Zahl (d. h. das Produkt aus der spec. Wärme und dem Atomgewicht) beim Jodkalium $=169,4$; beim Chlorsilber $=163,4$; beide entsprechen der allgemeinen Formel Rh^2, worin $R = 1$ At. Metall, $h^2 = 2$ At. eines Salzbilders ist. Salpetersaurer Baryt ($\dot{\mathrm{Ba}}\overset{\therefore}{\mathrm{N}}$) und metaphosphorsaurer Kalk ($\dot{\mathrm{Ca}}\overset{\therefore}{\mathrm{P}}$) haben die Zahl 248; beide enthalten eine gleiche Anzahl von Atomen, auf gleiche Weise mit einander verbunden.

Auch über das Verhältniſs, in welchem die spec. Wärme von Verbindungen zu der ihrer Bestandtheile steht, hat man Untersuchungen angestellt, und nächst Avogadro, welcher schon früher dafür einen complicirteren Ausdruck gegeben hatte, suchte in neuester Zeit Schröder zu beweisen, daſs die spec. Wärme zusammengesetzter Körper die Summe der spec. Wärmen sei, welche den Bestandtheilen in jenen Condensationszuständen zukommen, in welchen sie in den Verbindungen enthalten sind. Da indeſs diese Condensationszustände, oder die Gröſse des Atomvolums der Bestandtheile bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden können, wie wir schon frü-

her bemerkten, so sind auch die daraus in Bezug auf die spec. Wärme gezogenen Schlüsse, obgleich sie alle Aufmerksamkeit verdienen, doch bis jetzt noch nicht hinlänglich fest begründet.

Zwölfter Abschnitt.

Bestimmung des Aequivalents und Atomgewichts der Körper.

Wir haben in einem früheren Abschnitt gesehen, dafs diejenigen Gewichtsmengen der verschiedenen Körper, in welchen sie sich in chemischen Verbindungen ersetzen, ihre Aequivalente genannt werden, und dafs man, um das Aequivalent eines jeden Körpers durch eine bestimmte Zahl bezeichnen zu können, oder um ihren eigentlich blos relativen Werth für den Gebrauch in einen absoluten zu verwandeln, von einem beliebig gewählten ausgehen mufs, dessen Aequivalent die Einheit für alle übrigen wird. Diese Einheit ist das Aequivalent des Sauerstoffs, welches man = 100 setzt.

Aus den Gesetzen der bestimmten Proportionen ergab sich die Vorstellung, dafs die Aequivalente nichts Anderes seien, als das Verhältnifs des Gewichts der Atome, und in sofern gelangten wir zu dem Schlufs, dafs 1 Aequivalent eines Körpers = 1 Atom sei.

Indessen drängte sich hierbei die Frage auf, ob das Aequivalent nicht auch zuweilen mehr als 1 At. einschliefsen könne, und wir sahen, wie die Vorstellung, dafs gleiche Volume der beständigen Gase eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, dazu geführt hat, in dem Aequivalent des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, Jods, Broms u. s. w. 2 Atome zu erblicken.

Der Chemiker hat nun also die doppelte Aufgabe: 1) auf dem Wege des Versuches die Aequivalente auszumitteln, und 2) durch Anwendung aller ihm zu Gebote stehenden Analogien und sonstigen Hülfsmittel zu entscheiden, ob das so bestimmte Aequivalent geradezu das Gewicht eines Atoms ausdrückt oder nicht.

Beschäftigen wir uns hier zunächst mit dem ersten Theil

einzelne Fälle im Zusammenhange betrachten.

Um aber unnöthige Wiederholungen möglichst zu vermeiden, soll jetzt schon der zweite Theil der Aufgabe in soweit hier mit aufgenommen werden, als unsere Betrachtungen sich auf Fälle erstrecken, wo wir allen Grund zu der Annahme haben, dafs Atom und Aequivalent gleichbedeutend seien, weshalb wir diese Ausdrücke auch nicht streng unterscheiden.

Die Grundlage für fast alle Aequivalent- (Atomgewichts-) bestimmungen ist die Bestimmung des Aequivalents der verschiedenen Oxyde, der Säuren und Basen.

Das Aequivalent oder Atomgewicht einer Säure ist diejenige Menge, welche sich mit dem bekannten Aequivalent der verschiedenen Basen zu neutralen Salzen verbindet, und dasselbe gilt umgekehrt für das Aequivalent einer Basis.

489,9 Th. Kalium und 100 Th. Sauerstoff sind gegenseitig Aequivalente, denn jene können durch 290,9 Th. Natrium, 395,7 Th. Kupfer, 12,48 Th. Wasserstoff vertreten werden, und 100 Th. Sauerstoff können ihrerseits wiederum durch 201,16 Th. Schwefel, 442,6 Th. Chlor u. s. w. ersetzt werden. Zugleich haben wir allen Grund, anzunehmen, dafs in diesem Fall (mit Ausnahme des Chlors und Wasserstoffs) Aequivalent = Atom sei. 1 At. Kali besteht folglich aus 1 At. Kalium = 489,9 + 1 At. Sauerstoff = 100, und wiegt folglich 589,9. Mit 589,9 Th. Kali verbinden sich nun 501,16 Th. Schwefelsäure zu neutralem schwefelsaurem Kali, und dieses Aequivalent betrachten wir gleichfalls als das Gewicht von 1 At. der Säure. Nun bestehen 501,16 Th. Schwefelsäure aus 201,16 Th. Schwefel und 300 Th. Sauerstoff, und auch hier nehmen wir an, dafs jene Quantität Schwefel, welche in 1 At. Schwefelsäure mit 3 At. Sauerstoff verbunden ist, das Gewicht eines Atoms Schwefel repräsentire. Ein Atom Schwefel wiegt also 201,16.

Dieser Schlufs wird dadurch im höchsten Grade wahr-

scheinlich, dafs wir sehen, wie die Menge von Schwefel, welche 100 Th. oder 1 At. Sauerstoff in Verbindungen ersetzt, gerade 201,16 Th. beträgt. Wenn z. B. eine Auflösung von Kali (489,9 Kalium + 100 Sauerstoff) mit Schwefelwasserstoffgas, bestehend aus 12,48 Th. Wasserstoff und 201,16 Th. Schwefel, in Berührung kommt, so bilden sich Schwefelkalium und Wasser, indem die 100 Th. Sauerstoff durch 201,16 Th. Schwefel ersetzt werden, während die 12,48 Th. Wasserstoff sich mit den 100 Th. Sauerstoff verbinden.

Wir kennen also nun das Atomgewicht der Schwefelsäure (=501,16), und das des Kalis (=589,9), und sind nun im Stande, das Gewicht des Atoms anderer Säuren und Basen zu verbinden. So verbinden sich 501,16 Th. Schwefelsäure mit 1394,5 Th. Bleioxyd; 956,9 Th. Baryt; 439,21 Th. Eisenoxydul, 495,7 Th. Kupferoxyd zu neutralen Salzen; es ist also 1394,5 das Gewicht von 1 At. Bleioxyd; 956,9 ist das Atomgewicht des Baryts; 439,21 ist das Atomgewicht des Eisenoxyduls u. s. w.

Andererseits verbinden sich 589,9 Th. Kali mit 677,0 Th. Salpetersäure, mit 275,85 Th. Kohlensäure, mit 640,8 Th. Essigsäure, mit 942,65 Th. Chlorsäure u. s. w. Alle diese Mengen bezeichnen das Aequivalent und zugleich das Gewicht eines Atoms. Das Atomgewicht der Salpetersäure ist folglich = 677,0, das der Kohlensäure = 275,85, das der Essigsäure = 640,8 u. s. w.

So einfach es nun hiernach zu sein scheint, das Atomgewicht der Basen festzustellen, weil dies diejenige Menge war, welche sich mit 1 At. einer Säure zu 1 At. eines neutralen Salzes verbindet, so ist dies doch nicht immer der Fall. Im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd sind 501,16 Th. (= 1 At.) Schwefelsäure mit 326,14 Th. Eisenoxyd verbunden, welche folglich aus 226,14 Eisen + 100 Sauerstoff bestehen. Ist diese Quantität nun das Gewicht eines Atoms?

Wir wissen, dafs das Eisen zwei Oxyde bildet, in welchen sich bei gleicher Menge Eisen die Sauerstoffmengen = 2 : 3 verhalten. Ferner wissen wir, dafs das Atom (Aequivalent) des Eisens 339,21 wiegt, und dafs es, mit 100 Th. = 1 At. Sauerstoff verbunden, Eisenoxydul bildet. Steht dies

fest, so mufs das Atom des Eisenoxyds aus 2 At. Eisen und 3 At. Sauerstoff bestehen, und folglich $2 \cdot 339{,}21 = 678{,}42 + 3 \cdot 100 = 300 = 978{,}42$ wiegen. Jene mit 1 At. Schwefelsäure verbundene Quantität Eisenoxyd ist aber nur $\frac{1}{3}$ von dem Gewicht eines Atoms, da $\frac{978{,}42}{3} = 326{,}14$ ist. Mit 1 At. Eisenoxyd sind also in dem neutralen schwefelsauren Salze drei Atome Schwefelsäure verbunden, und 1 At. des Salzes wiegt $978{,}42 + 3 \cdot 501{,}16 = 2481{,}9$.

Während also 1 At. eines neutralen Salzes, dessen Basis 1 At. Sauerstoff enthält (wie Kali, Baryt, Kupferoxyd, Eisenoxydul) auch zugleich 1 Atom Säure enthält, so enthält das Atom eines neutralen Salzes, dessen Basis 3 Atome Sauerstoff enthält (wie Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Antimonoxyd), auch 3 At. Säure.

Im neutralen schwefelsauren Zinnoxyd sind 501,16 Th. Schwefelsäure = 1 Atom mit 467,6 Th. Zinnoxyd verbunden. Nun kennt man beim Zinn gleichfalls zwei Oxyde: das Oxydul, aus 735,3 Zinn und 100 Sauerstoff, und das Oxyd, aus 735,3 Zinn und 200 Sauerstoff bestehend. Da man annimmt, dafs das Zinnoxydul aus 1 At. Zinn und 1 At. Sauerstoff, das Oxyd folglich aus 1 At. und 2 At. besteht, so wiegt 1 At. Zinn 735,3 und 1 At. Zinnoxyd 935,3. Es ist aber die mit 1 At. Schwefelsäure verbundene Quantität Zinnoxyd nur die Hälfte vom Gewicht eines Atoms; denn $\frac{935{,}3}{2}$ ist $= 467{,}6$, folglich besteht 1 At. neutrales schwefelsaures Zinnoxyd aus 1 At. Zinnoxyd und zwei At. Schwefelsäure, und sein Gewicht ist $935{,}3 + 2 \cdot 501{,}16 = 1937{,}62$.

Wenn also die Basis 2 At. Sauerstoff enthält (wie Zinnoxyd, Platinoxyd, so enthält 1 At. ihres neutralen Salzes 2 At. Säure.

Es ist daher eine allgemeine Regel: Das Atom eines neutralen Salzes enthält ebenso viele Atome Säure, als die Basis Sauerstoffatome enthält.

Von dieser Regel ist man eigentlich nur bei der Phosphor- und Arseniksäure abgewichen, welche 2 At. Radikal und 5 At. Sauerstoff in einem Atom enthalten, und bei denen man

ziemlich willkürlich angenommen hat, dafs diejenigen ihrer Salze, in welchen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure $=2:5$ ist, die neutralen seien. Enthält die Basis 1 At. Sauerstoff, so besteht das neutrale Salz natürlich aus 2 At. Basis und 1 At. Säure; enthält sie 2 At. Sauerstoff, so mufs es aus 1 At. Basis und 1 At. Säure, und enthält sie deren drei, so mufs es aus 2 At. Basis und 3 At. Säure bestehen, denn nur dann bleibt jenes Verhältnifs von $2:5$, wie man aus den drei allgemeinen Formeln für die neutralen phosphorsauren Salze sehen wird:

$$\dot{R}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} — \ddot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} — \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{R}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}^3.$$

Da es, wie wir früher gesehen haben, in manchen Fällen nicht so leicht zu entscheiden ist, welche Salzreihe einer Säure die neutrale sei, so ist auch das Atomgewicht der Säure, als hiervon abhängig, nicht so fest bestimmt, dafs es nicht auf die Hälfte reducirt oder auf das Doppelte erhöht werden könnte, wenn anderweitige Betrachtungen dies zweckmäfsig erscheinen lassen.

Ein Beispiel hierzu liefert die Borsäure. 390,9 Th. Natron (1 At.) verbinden sich in dem gewöhnlichen borsauren Natron, dem Borax, mit 872,4 Th. Borsäure, welche aus 272,4 Th. Bor und 600 Th. Sauerstoff besteht. So lange man den Borax als ein neutrales Salz betrachtete, war auch 1 At. Borsäure $=872{,}4$ und enthielt 6 At. Sauerstoff, während man die 272,4 Th. Bor als das Gewicht von 2 At. betrachtete. Nun fand sich aber später, dafs das Natron sich auch mit halb soviel Borsäure zu einem Salze verbinden kann, in dem folglich die Säure 3mal soviel Sauerstoff enthält als die Basis. Aus Gründen der Analogie wurde es wahrscheinlich, dafs d i e s e s das neutrale borsaure Natron sei, der Borax hingegen ein zweifach saures Salz. In ersterem sind aber 390,9 Th. Natron ($=$ 1 At.) mit 436,2 Th. Borsäure verbunden, welche man nun, in Folge dieser veränderten Ansicht, als das Gewicht von 1 At. betrachtet, so dafs das Atomgewicht dieser Säure mithin auf die Hälfte reducirt ist. Diese 436,2 Th. Borsäure bestehen aus 300 Th. Sauerstoff ($=$ 3 At.) und 136,2 Th. Bor, welche man als das Gewicht eines Atoms ansieht.

Wir fügen hier noch zur Erläuterung einige Beispiele hinzu, die Bestimmung des Atomgewichts einer Säure und einer Basis betreffend.

Weinsteinsäure. Um ihr Atomgewicht auszumitteln, ist die Kenntnifs von der Zusammensetzung eines wasserfreien neutralen Salzes nöthig, wozu bei organischen Säuren sich die Silber- oder Bleisalze vorzüglich eignen. 100 Th. weinsteinsaures Silberoxyd hinterlassen nach dem Glühen 59,29 Th. metallisches Silber. Nun kennt man die Zusammensetzung des Silberoxyds, und weifs, dafs 59,29 Silber = 63,68 Silberoxyd sind. 100 Th. weinsteinsaures Silberoxyd bestehen mithin aus 63,68 Silberoxyd und 36,32 Weinsteinsäure, und da 1 At. Silberoxyd 1 At. Sauerstoff enthält, so enthält 1 At. eines neutralen Silbersalzes 1 At. Säure. Wenn also 1 At. Silberoxyd 63,68 wiegt, so wiegt 1 At. Weinsteinsäure 36,32. Nun ist aber das Atomgewicht des Silberoxyds 1451,61, so dafs das Atomgewicht der Weinsteinsäure durch die Proportion

$$63{,}68 : 36{,}32 = 1451{,}61 : x$$

gegeben ist. x ist = 828,36, folglich ist das Atomgewicht der Weinsteinsäure = 828,36.

Wenn auf solche Art das Atomgewicht einer Säure festgestellt ist, so ergiebt sich daraus ihre atomistische Zusammensetzung, d. h. die absolute Anzahl der Atome ihrer Bestandtheile, welche das Atom der Säure bilden.

Da in den neutralen weinsteinsauren Salzen, wie man gefunden hat, der Sauerstoff der Säure 5mal so grofs wie der der Basis ist, so mufs 1 At. Weinsteinsäure 5 At. Sauerstoff enthalten. Nun hat sich ergeben, dafs 100 Th. wasserfreier Säure bestehen aus:

36,63	Kohlenstoff
3,01	Wasserstoff
60,36	Sauerstoff
100.	

so dafs die relative Anzahl der Atome dieser Elemente dadurch gegeben ist, in sofern man diese Zahlen nur durch die resp. Atomgewichte zu dividiren hat.

1 At. Kohlenstoff = 75,85 $\quad \frac{36{,}63}{75{,}85} = 0{,}483$

1 At. Wasserstoff = 6,24 $\frac{3,01}{6,24}=0,483$

1 - Sauerstoff = 100,00 $\frac{60,36}{100}=0,603$

0,483:0,483:0,603 ist = 4:4:5. Es stehen also in der Weinsteinsäure die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome in dem Verhältnifs von 4:4:5, und da nun 1 At. der Säure 5 At. Sauerstoff enthält, so drückt jenes Verhältnifs gleichzeitig die absolute Anzahl der Atome aus. 1 At. Weinsteinsäure besteht folglich aus 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff; seine Zusammensetzung und sein Gewicht ist daher:

4 At. Kohlenstoff	4 · 75,85	= 303,40
4 - Wasserstoff	4 · 6,24	= 24,96
5 - Sauerstoff	5 · 100,00	= 500,00
	Atomgewicht	= 828,36.

Talkerde. Um das Atomgewicht und daraus die Zusammensetzung der Talkerde zu bestimmen, mufs man die ihres neutralen schwefelsauren Salzes kennen. Berzelius fand, dafs 100 Th. reiner Talkerde, mit Schwefelsäure behandelt, sich in 293,985 Th. schwefelsaure Talkerde verwandeln; es hatten sich folglich 193,985 Th. Schwefelsäure mit 100 Th. Talkerde verbunden, und der Sauerstoffgehalt dieser Quantität Talkerde mufs $\frac{1}{3}$ von dem der Säure sein. Da man nun in 1 At. Talkerde 1 At. Magnesium und 1 At. Sauerstoff annimmt, so besteht das neutrale schwefelsaure Salz aus 1 At. Basis und 1 At. Säure. Wiegt also 1 At. Schwefelsäure 193,985, so wiegt 1 At. Talkerde 100. Nun wiegt aber 1 At. Schwefelsäure 501,16, und wir haben folglich die Proportion:

$$193{,}985 : 100 = 501{,}16 : x,$$

worin x das Gewicht eines At. Talkerde giebt. Da x = 258,352 ist, so ist diese Zahl das Atomgewicht der Talkerde. Zieht man nun von dem Atomgewicht der Talkerde das Gewicht eines Sauerstoffatoms (= 100) ab, so bleibt das Atomgewicht des Magnesiums = 158,352.

Die Voraussetzungen, welche wir in beiden Beispielen gemacht haben, waren die, dafs das Silberoxyd gleichwie die Talkerde 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff enthält. Dafs

1 At. Magnesium und 2 At. Sauerstoff bestehe, daſs also das neutrale schwefelsaure Salz 2 At. Säure enthalte, so würden, da sich 501,16 Schwefelsäure mit 258,352 Talkerde verbinden, 501,16 = dem Gewicht von 2 At. Schwefelsäure sein. Da dies nun aber, wie man weiſs, in der That nur 1 At. Schwefelsäure ist, so wäre 258,352 die Hälfte des Gewichts von 1 At. Talkerde, so daſs das Atomgewicht der letzteren $= 2 \cdot 258{,}352 = 516{,}704$ sein würde. Zieht man nun das Gewicht von 2 At. Sauerstoff = 200 davon ab, so bliebe 316,704 als das Atomgewicht des Magnesiums übrig. Die Atomgewichte beider Körper würden folglich bei dieser Annahme doppelt so groſs sein als im ersten Fall.

Nähme man umgekehrt an, 1 At. Talkerde bestehe aus 2 At. Magnesium und 1 At. Sauerstoff, so würde das neutrale schwefelsaure Salz in diesem Fall immer noch aus 1 At. Säure und 1 At. Basis bestehen, und auch das Atomgewicht der Talkerde würde keine Aenderung erfahren, wohl aber das des Magnesiums. Denn wenn die Talkerde aus 158,352 Magnesium und 100 Sauerstoff besteht, so würden diese Zahlen das Verhältniſs des Gewichts von 2 At. Magnesium und 1 At. Sauerstoff ausdrücken. 2 At. Magnesium wären = 158,352, 1 At. mithin $= \frac{158{,}352}{2} = 79{,}176$, woraus also eine Herabsetzung des Atomgewichts vom Magnesium auf die Hälfte seines früheren Werths folgen würde.

Wir sehen also, daſs das Gewicht eines Atoms einer Säure diejenige Menge ist, welche sich mit einem Atom Basis (d. h. einer solchen, welche 1 At. Sauerstoff enthält) zu einem neutralen Salze verbindet, aber wir machten zugleich darauf aufmerksam, daſs man bei der Phosphor- und Arseniksäure von dieser Vorstellung abgewichen ist, indem man diejenige Menge dieser Säuren als das Gewicht eines Atoms betrachtet, welche sich mit 2 At. Basis verbindet.

Liebig hat in neuerer Zeit durch die Untersuchung der

Salze vieler organischen Säuren zu zeigen gesucht, dafs sie sich in dieser Beziehung ähnlich wie Phosphor- und Arseniksäure verhalten.

Werfen wir zunächst einen Blick auf die Phosphorsäure, so hatte schon Graham aus seinen Arbeiten über den Wassergehalt ihrer Salze den Schlufs gezogen, dafs die phosphorsauren Salze 3 At. Basis enthalten, von denen bald 1, bald 2 At. durch 1 oder 2 At. Wasser ersetzt sind, wie z. B. im phosphorsauren Natron, welches durch die drei Formeln:

$$\dot{\mathrm{Na}}^3\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}},\ (\dot{\mathrm{Na}}^2+\dot{\mathrm{H}})\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}},\ (\dot{\mathrm{Na}}+\dot{\mathrm{H}}^2)\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}}$$

bezeichnet wird, und dabei stets ein und dasselbe Salz ist.

Tritt nun an die Stelle des Wassers das Aequivalent einer andern Basis, z. B. von Kali, so bleibt der Sättigungsgrad unverändert.

Es können aber auch sämmtliche 3 At. Basis durch 3 At. Wasser ersetzt sein; man hat dann das Hydrat der Phosphorsäure.

Bekanntlich erleidet die Phosphorsäure in höherer Temperatur die Eigenschaft, nur 2 At. Basis zu sättigen; sie heifst alsdann Pyrophosphorsäure, und in ihren Salzen kann 1 At. Basis durch 1 At. Wasser ersetzt sein, während in dem Hydrat es beide Atome sind.

Pyrophosphorsäurehydrat $= \dot{\mathrm{H}}^2\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}}$.

Pyrophosphorsaures Salz $= \dot{\mathrm{R}}^2\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}}$ oder $(\dot{\mathrm{R}}+\dot{\mathrm{H}})\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}}$.

In noch höherer Temperatur sättigt sie nur 1 At. Basis, und heifst dann Metaphosphorsäure, so dafs

Metaphosphorsäurehydrat $= \dot{\mathrm{H}}\,\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}}$

Metaphosphorsaures Salz $= \dot{\mathrm{R}}\,\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}}$

ist.

Alle Säuren verhalten sich nun entweder wie die Phosphorsäure, oder wie die Pyrophosphorsäure, oder wie die Metaphosphorsäure, d. h. 1 At. von ihnen sättigt entweder 1 oder 2 oder 3 At. Basis, dem in dem Hydrat der Säure 1, 2 oder 3 At. Wasser entsprechen.

Liebig unterscheidet danach die Säuren in einbasische, zweibasische und dreibasische.

Zu den einbasischen Säuren gehören fast alle unor-

ganischen, ferner Essigsäure, Ameisensäure, Traubensäure und die meisten der sogenannten brenzlichen Säuren. Bei der Bildung ihrer neutralen Salze wird 1 At. Hydratwasser der Säure abgeschieden und durch 1 At. Basis ersetzt. Ihre sauren Salze, welche durch Verbindung der neutralen mit 1 oder mehr Atomen der Säure entstehen, zerfallen bei der Sättigung mit einer Basis in zwei besondere neutrale Salze, wenn die hinzugesetzte Basis nicht isomorph mit der vorhandenen ist. Bilden sie basische Salze, indem sich 1 At. des neutralen Salzes mit 1 oder mehr Atomen Basis verbindet, so wird bei unmittelbarer Bildung derselben mittelst des Hydrats der Säure doch nie mehr als 1 At. Wasser aus letzterem abgeschieden.

Beispiele. Die Schwefelsäure ist eine einbasische Säure; ihr Hydrat enthält 1 At. Wasser ($\dot{H}\dddot{S}$), welches in den Salzen durch 1 At. Basis ersetzt ist ($\dot{R}\dddot{S}$). Das saure schwefelsaure Kali, $\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$, giebt bei der Sättigung mit Natron 2 Salze, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron. Bildet 1 At. Schwefelsäure mit 3 At. Kupferoxyd ein basisches Salz, so scheidet sich aus ihrem Hydrat gleichfalls nur 1 At. Wasser ab, welches durch 1 At. Kupferoxyd ersetzt wird, und es entsteht $\dot{C}u\dddot{S}+2\dot{C}u$.

Die zweibasischen Säuren, d. h. diejenigen, von welchen 1 At. sich mit 2 At. Basis vereinigt, enthalten 2 At. Hydratwasser, an dessen Stelle in den Salzen die 2 At. Basis treten. Von diesen letzteren kann 1 At. in manchen Fällen 1 At. einer anderen Basis oder 1 At. Wasser sein (saure Salze nach der gewöhnlichen Ansicht.)

Beispiele. Die Weinsteinsäure ist eine zweibasische Säure. Bezeichnet $\bar{T}$ ein Atom der wasserfreien Säure, so ist $\dot{H}^2\bar{T}$ die Formel ihres Hydrats, und $\dot{R}^2\bar{T}$ die ihrer neutralen Salze. Es ist folglich:

neutrales weinsteinsaures Kali	$= \dot{K}^2\bar{T}$
weinsteinsaures Kali-Natron	$= (\dot{K}, \dot{N}a)\,\bar{T}$
weinsteinsaures Kali-Ammoniak	$= (\dot{K}, \dot{N}H^4)\,\bar{T}$
weinsteinsaures Kali-Antimonoxyd	$= (\dot{K}, \dddot{S}b)\,\bar{T}$
zweifach weinsteinsaures Kali	$= (\dot{K}, \dot{H})\,\bar{T}$.

Zu dieser Klasse gehören unter anderen die Pyrophosphorsäure, die Knallsäure, Komensäure, Gallussäure, Aepfelsäure.

Die **dreibasischen** Säuren, von denen sich 1 At. mit 3 At. Basis verbindet, enthalten in ihren Hydraten 3 At. Wasser, welche ebenfalls ganz oder theilweise durch Aequivalente von Basen ersetzt sein können.

Beispiele. Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure; ihr Atom wird durch $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$ bezeichnet, so dafs ihr Hydrat $= \text{Ħ}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$, ihre Salze $= \dot{\text{R}}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$ sind. So ist z. B.

phosphorsaures Silberoxyd	$= \dot{\text{A}}\text{g}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$
sogenanntes basisch phosphors. Natron	$= \dot{\text{N}}\text{a}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$
- neutrales -	$= (\dot{\text{N}}\text{a}^2, \text{Ħ})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$
- saures -	$= (\dot{\text{N}}\text{a}, \text{Ħ}^2)\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$
phosphorsaures Natron-Ammoniak	$= (\dot{\text{N}}\text{a}, \dot{\text{N}}\text{H}^4, \text{Ħ})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$.

Hierher gehören ferner die Arseniksäure, Cyanursäure ($\text{Cy}^3\text{O}^3 + 3\dot{\text{Ħ}}$), Mekonsäure ($\text{C}^{14}\text{H}^2\text{O}^{11} + 3\dot{\text{Ħ}}$), Citronensäure ($\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{11} + 3\dot{\text{Ħ}}$), Gerbsäure ($\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{O}^9 + 3\dot{\text{Ħ}}$).

Dafs, diesen Ansichten zufolge, das Atomgewicht der Säuren oft eine Aenderung erleidet, ist leicht einzusehen. Denn wenn wir z. B. annehmen, dafs das neutrale weinsteinsaure Kali nicht, wie wir früher voraussetzten, aus 1 At. Kali und 1 At. Säure, sondern aus 2 At. Kali und 1 At. Säure besteht, so nennen wir die Quantität Weinsteinsäure 1 Atom, welche wir vorher als das Gewicht von 2 At. bestimmt hatten. Das Atomgewicht der Weinsteinsäure ist folglich nicht mehr 828,36, sondern $2 \cdot 828{,}36 = 1656{,}72$ und nicht $= \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^5$, sondern $= \text{C}^8\text{H}^8\text{O}^{10}$. Ueberhaupt ist es, wenn man jenen Ansichten folgt, zur Feststellung des Atomgewichts einer Säure nöthig, die Zusammensetzung mehrerer ihrer Salze zu kennen, damit man nämlich wisse, wieviel Wasseratome ihr Hydrat enthält.

Die im Vorstehenden erläuterte Betrachtungsweise der Verbindungsverhältnisse der Säuren steht in innigem Zusammenhange mit den Begriffen über ihre Constitution, wie wir später sehen werden.

Liebig hat gezeigt, dafs, gleichwie die Phosphorsäure in höherer Temperatur sich in eine zweibasische und endlich in eine einbasische Säure verwandelt, ebenso auch die mehr-

basischen organischen Säuren in der Hitze zu zwei- oder einbasischen werden, und dafs es höchst wahrscheinlich sei, dafs diese Umwandlung von einer Veränderung ihrer Constitution abhänge.

Als ein interessantes Beispiel dreier Säuren, deren Natur in einem ähnlichen Verhältnisse steht wie die der drei Phosphorsäuren, dient die Cyansäure, die Knallsäure und die Cyanursäure. Die erste ist eine einbasische, die zweite eine zweibasische, die letzte eine dreibasische Säure.

Die Cyansäure besteht aus 1 Aequivalent (2 At.) Cyan $= Cy^2 (N^2 C^2)$ und 1 At. Sauerstoff, und in ihren Salzen enthalten Säure und Basis gleichviel Sauerstoff. Sie bildet keine Doppelsalze; ihr Hydrat ist $\dot{H} + Cy^2 O$, und die allgemeine Formel ihrer Salze ist $\dot{R} + Cy^2 O$.

Die Knallsäure hingegen, genau ebenso wie die Cyansäur zusammengesetzt, was die relative Menge ihrer Bestandtheile betrifft, enthält eine doppelt so grofse Anzahl von Atomen wie jene, hat also ein doppelt so grofses Atomgewicht. Ihr Atom ist durch $Cy^4 O^2$ bezeichnet, ihr Hydrat durch $\dot{H}^2 + Cy^4 O^2$, ihre Salze durch $\dot{R}^2 + Cy^4 O^2$. So ist das Knallsilber $= \dot{A}g^2 + Cy^4 O^2$. Sie bildet vorzugsweise leicht Doppelsalze, in denen jedes der beiden basischen Atome einem anderen Metalloxyde angehört, z. B. knallsaures Silberoxyd-Kali $= (\dot{A}g, \dot{K}) + Cy^4 O^2$.

Die Cyanursäure hat gleichfalls dieselbe procentische Zusammensetzung wie jene beiden Säuren, aber sie enthält dreimal soviel einfache Atome wie die Cyansäure; ihr Atomgewicht ist das dreifache. Sie ist also $= Cy^6 O^3$; ihr Hydrat ist $\dot{H}^3 + Cy^6 O^3$, und die allgemeine Formel ihrer Salze $\dot{R}^3 + Cy^6 O^3$. Von diesen 3 At. Basis können 1 oder 2 At. durch Wasser ersetzt sein, und so hat man z. B.:

Cyanursaures Silberoxyd $= \dot{A}g^3 + Cy^6 O^3$

Sogenanntes neutr. cyanurs. Kali $= (\dot{K}^2, \dot{H}) + Cy^6 O^3$

- saures cyanurs. Kali $= (\dot{K}, \dot{H}^2) + Cy^6 O^3$.

Vergleicht man auf diese Art die Zusammensetzung der drei Säuren, so sieht man, dafs ihre Sättigungscapacität im

Verhältnifs mit der Anzahl einfacher Atome steht, welche das Säureatom bilden. Liebig hat gezeigt, dafs, wenn man cyansaures Kali mit halb soviel Essigsäure versetzt, als zur vollständigen Zerlegung erfordert wird, sich cyanursaures Kali niederschlägt, so dafs also aus der Cyansäure durch Hinzutreten ihrer eigenen Bestandtheile eine neue Säure entsteht, welche 3 At. Basis sättigt. Unterwirft man aber Cyanursäure der Destillation, so verwandelt sie sich in Cyansäure; aus einer dreibasischen Säure wird durch Erhitzen eine einbasische, gleichwie aus der dreibasischen Phosphorsäure eine zweibasische und selbst eine einbasische.

Ganz ebenso verhalten sich die mehrbasischen organischen Säuren. Aus der dreibasischen Mekonsäure ($C^{14}H^2O^{11}+3\dot{H}$) entsteht die zweibasische Komensäure ($C^{12}H^4O^8+2\dot{H}$); aus der dreibasischen Citronensäure ($C^{12}H^{10}O^{11}+3\dot{H}$) entsteht die zweibasische Pyrocitronensäure ($C^{10}H^8O^6+2\dot{H}$); aus der zweibasischen Gallussäure ($C^7H^2O^3+2\dot{H}$) die einbasische Ellagallussäure ($C^7H^4O^4+\dot{H}$) u. s. w. Nur hat sich in diesen Fällen die Zusammensetzung zugleich mit der Sättigungscapacität geändert, weil die Radikale dieser Säuren in höherer Temperatur eine Zersetzung erleiden.

Indessen hat die Theorie der mehrbasischen Säuren bis jetzt unter den Chemikern noch nicht allgemeine Anerkennung gefunden, und insbesondere ist sie von Berzelius bestritten worden. Da indessen die Gegengründe die einzelnen Säuren und ihr Verhalten betreffen, und die Thatsachen aufser ihrem Zusammenhange nicht wohl verstanden werden können, so dürfen wir hier auf ihre Darstellung nicht eingehen, und verweisen auf die im Anhange verzeichnete Literatur.

Bei der Feststellung des Atomgewichts oder Aequivalents der Säuren und Basen bedurften wir, wie man sich erinnern wird, einer bestimmten Annahme über die absolute und relative Anzahl von Atomen ihrer Bestandtheile, welche das zusammengesetzte Atom bilden. Von dieser Annahme hängt wiederum das Atomgewicht des Radikals ab.

per, daſs sie das Gewichtsverhältniſs von einem Atom Kalium und einem Atom Sauerstoff ausdrücken. Könnte es nicht ebenso gut sein, daſs sich das Gewicht eines Kaliumatoms zu dem Gewicht zweier oder dreier u. s. w. Sauerstoffatome $= 489{,}9 : 100$ verhielte, oder daſs das Gewicht zweier, dreier oder mehrerer Kaliumatome zu dem Gewicht eines Sauerstoffatoms in diesem Verhältniſs stände? Mit anderen Worten: Ist das Kali $= K + O$, oder $K + 2O$, oder $K + 3O$; oder vielleicht $2K + O$, $3K + O$ u. s. w.? Darüber läſst sich natürlich auf dem Wege der Erfahrung nichts entscheiden, und wir werden, wenn wir einmal den von jener gegebenen Begriff des Aequivalents mit dem von dem Dasein kleinster Theilchen der Körper in Verbindung setzen, vielleicht niemals mit Gewiſsheit anzugeben vermögen, wie groſs die Anzahl der einfachen Atome in einem zusammengesetzten ist.

Es könnte also den Anschein haben, als sei es ein vergebliches, selbst unnützes Bestreben, in dieser Beziehung das wahre Verhältniſs aufzusuchen; als sei es hinreichend, bei der von der Erfahrung gegebenen Existenz der Aequivalente stehen zu bleiben, und nicht sie mit der hypothetischen Vorstellung von Atomen in Verbindung zu setzen. Auch ist dies in der That die Ansicht mancher Chemiker. Wenn man indessen den höchsten Zweck wahrer philosophischer Forschung in der Chemie vor Augen hat, so erkennt man das Ungenügende dieser Ansicht, und begreift, daſs, um zu der Kenntniſs der wahren Constitution, der inneren Natur der Körper zu gelangen, nichts auſser Acht gelassen werden dürfe, was uns über ihre atomistische Zusammensetzung irgendwie Aufschluſs zu geben vermag.

Wenn auch unsere Vorstellungen in diesem Gebiete immer hypothetisch bleiben, so sind doch nicht alle, welche möglich sind, in gleichem Grade wahrscheinlich. Ohne mit faktischer Gewiſsheit eine Ansicht behaupten zu können, kann sie

gewifs die allereinfachste, und dies erkannte auch Dalton, der in Folge dessen annahm, dafs, wenn sich zwei Körper nur in einem Verhältnisse mit einander verbinden, die Verbindung stets aus 1 At. von jedem der beiden Bestandtheile bestehe, und wenn sich multiple Verhältnisse finden, dafs die Multiplen geradezu die Anzahl der Atome anzeigen. Wenn also z. B. ein Metall drei Oxyde oder Schwefelverbindungen liefert, in welchen die Sauerstoff- oder Schwefelmengen sich wie 1 : 2 : 3 verhalten, so nahm er unbedenklich an, dafs in der niedrigsten Verbindungsstufe 1 At. Metall mit 1 At. Sauerstoff oder Schwefel, in der zweiten mit 2, und in der dritten mit 3 At. dieser Körper verbunden sei.

Dafs diese Ansicht heutzutage in manchen Fällen verlassen sei, bemerkt Jeder bei dem Studium chemischer Verbindungen. Das Aluminium hat nur ein Oxyd, die Thonerde, und doch betrachten wir sie nicht als $Al + O$, sondern als $Al^2 + O^3$. Das Kupfer hat zwei Oxyde, in denen sich die Sauerstoffmengen wie 1 : 2 verhalten, und doch ist das Kupferoxydul nach unseren Begriffen nicht $= Cu + O$, das Kupferoxyd $= Cu + O^2$, sondern jenes $= Cu^2 + O$, dieses $= Cu + O$. Wir haben also die Gründe zu entwickeln, weshalb man Annahmen dieser Art gemacht hat.

Die vorzüglichsten Hülfsmittel bei der Bestimmung der relativen und absoluten Anzahl von Atomen in Verbindungen sind: Die Analogie in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper, die multiplen Proportionen, die Bestimmung des Volums der Bestandtheile im Gaszustande, die Isomorphie und die specifische Wärme. Alle diese Hülfsmittel, oder wenigstens so viele von ihnen als möglich müssen gleichzeitig zu Rathe gezogen werden; eins allein darf niemals den Ausschlag geben. Wenn aber, wie dies oft der Fall ist, mehrere von ihnen zu entgegengesetzten Schlüssen führen, so mufs jede Wahrscheinlichkeit genau geprüft, und nach Mafsgabe der individuellen Ueberzeugung die Entscheidung gefafst werden.

schen müssen. Gehen wir nun jene Hülfsmittel einzeln durch, um ihren Werth genauer zu prüfen.

Die Analogie in den Eigenschaften mehrerer Verbindungen berechtigt unzweifelhaft zu dem Schlufs, dafs ihre Zusammensetzung eine analoge, ihre atomistische Construction eine gleiche sei. Aus der Uebereinstimmung ihres äufseren Verhaltens schliefsen wir auf die ihrer inneren Natur.

Wir kennen z. B. unter den basischen Oxyden eine gewisse Reihe solcher, welche sich durch ihre starken basischen Eigenschaften auszeichnen; die Alkalien, die alkalischen Erden, die Talkerde, viele Metalloxyde, Eisen-, Mangan-, Kobaltoxydul, Zink-, Kupfer-, Blei-, Quecksilber-, Silberoxyd gehören hierher, wogegen Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Antimonoxyd u. s. w. als schwache Basen erscheinen. Wir können also nicht umhin, zu glauben, dafs sie sämmtlich dieselbe Zusammensetzung haben, und ein natürliches Gefühl sagt uns, dafs die möglichst einfachste Zusammensetzung, nämlich die aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff, die Bedingung enthalten dürfte, weshalb eine solche Verbindung durch grofse Affinität unter ihren Bestandtheilen, also durch minder leichte Zersetzbarkeit, und durch entschiedenes Auftreten in einem gewissen Sinn, als Basis nämlich, sich auszeichnen mufs. Wenn also die festesten Verbindungen im Allgemeinen diejenigen sind, welche aus 1 At. und 1 At. ihrer Bestandtheile bestehen, so mufs dies für jene Oxyde vorzugsweise gelten, und die Isomorphie bestätigt, wie wir sehen werden, diesen Schlufs.

Man betrachtet in Folge dessen die starken Basen als Verbindungen von 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff.

Dadurch ist nun das Atomgewicht dieser Verbindungen, so wie das ihrer metallischen Radikale festgestellt, und ergiebt sich aus ihrer durch Versuche gefundenen Zusammensetzung. Wenn wir also wissen, dafs 158,352 Th. Magnesium sich mit 100 Th. Sauerstoff verbinden, so ist 158,352 das Atomgewicht

such, die Zusammensetzung dieser Oxyde bestimmen, so wird das Atomgewicht dadurch so genau erhalten, als es überhaupt möglich ist. Geht dies aber nicht an, sind mehrere Versuche erforderlich, so wird auch das Atomgewicht weniger streng richtig ausfallen, so dafs Berzelius, von dem alle Bestimmungen dieser Art mit einer unübertroffenen Präcision ausgeführt worden sind, sehr richtig behauptet, dafs zur Feststellung der Atomgewichte die Methode eine möglichst einfache sein müsse, nicht viele Manipulationen erfordern dürfe.

Ist ein Metalloxyd durch Glühen für sich oder in Wasserstoffgas reducirbar, so reichen drei Wägungen für die ganze Arbeit hin, und von ihrer Genauigkeit hängt fast allein die Schärfe des Resultats ab. Daher, und weil man dabei ganz unabhängig von anderen Bestimmungen ist, sind die auf solche Art bestimmten Atomgewichte unstreitig die genauesten. So ist leicht einzusehen, dafs das Atomgewicht des Kupfers oder Bleis schärfer zu bestimmen sei als das des Kalis. Denn man darf nur Kupferoxyd durch Erhitzen in Wasserstoffgas reduciren, um das Atomgewicht des Kupfers zu erhalten, ein Versuch, der so genaue Resultate liefert, dafs Berzelius bei einer zweimaligen Anstellung desselben für die Zusammensetzung des Oxyds Zahlen erhielt, die erst in der fünften Stelle um eins differirten.

Um dagegen das Atomgewicht des Kaliums zu bestimmen, wurde die Auflösung einer gewogenen Menge Chlorkalium mit einem Silbersalze gefällt, und aus der Menge des Chlorsilbers die Zusammensetzung des Chlorkaliums und daraus wieder das Atomgewicht des Kaliums berechnet. Hier sind nicht allein die Operationen viel complicirter; es mufs filtrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen werden, sondern es bedarf auch der Kenntnifs des als richtig angenommenen Atomgewichts des Silbers und Chlors. Das Resultat ist mithin viel mehr als im ersten Fall Fehlern ausgesetzt, und insofern kann man sagen, die Atomgewichte von Kupfer und Kalium seien nicht in gleichem Grade scharf bestimmbar.

Wiewohl es vielleicht überflüssig sein dürfte, die Rechnung in beiden Fällen speciell zu erläutern, da sie sich aus dem Verständnifs des Früheren von selbst ergiebt, so wollen wir sie doch der Deutlichkeit wegen ausführen.

Wenn man 495,695 Gewichtstheile Kupferoxyd in Wasserstoffgas reducirt, so bleiben genau 395,695 Th. metallisches Kupfer zurück. Das Kupferoxyd besteht also aus 100 Th. Sauerstoff und 395,695 Th. Kupfer. Nehmen wir nun, wie dies zuvor erläutert wurde, an, dafs 1 At. Kupferoxyd 1 At. Kupfer und 1 At. Sauerstoff enthält, und haben wir das Gewicht von letzterem =100 gesetzt, so ist das Atomgewicht des Kupfers =395,695.

Werden 932,57 Gewth. Chlorkalium aufgelöst, und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so erhält man daraus 1794,26 Th. Chlorsilber, worin 1 At. Silber =1351,61 Th. und 2 At. Chlor =442,65 Th. enthalten sind. 932,57 Th. Chlorkalium, aus 1 At. Kalium und 2 At. Chlor bestehend, enthalten also 442,65 Th. Chlor, mithin 932,57—442,65=489,92 Kalium. Diese letztere Zahl ist folglich das Gewicht eines Atoms, oder das Atomgewicht des Kaliums.

Ist die Zusammensetzung der früher angeführten Metalloxyde aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff einmal festgestellt, so ergeben die multiplen Proportionen die atomistische Zusammensetzung einer grofsen Zahl anderer Verbindungen. Ist das Manganoxydul z. B. eine Verbindung von 1 At. Mangan und 1 At. Sauerstoff, so mufs, da die Sauerstoffmultiplen in den 5 Oxyden des Mangans wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$ sind, das Oxyd, weil es nicht aus 1 At. Mangan $+1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff bestehen kann, aus 2 At. Mangan +3 At. Sauerstoff, das Superoxyd aus 1 At. Mangan +2 At. Sauerstoff, die Mangansäure aus 1 At. und 3 At., die Uebermangansäure aus 2 At. und 7 At. ihrer Bestandtheile bestehen.

Besteht das Eisenoxydul aus 1 At. Eisen und 1 At. Sauerstoff, so mufs das Eisenoxyd, welches bei gleicher Menge Eisen um die Hälfte mehr Sauerstoff enthält, aus 2 At. Eisen und 3 At. Sauerstoff bestehen, und da wir wissen, dafs 1 At. Eisen 339,21 wiegt (weil sich im Oxydul diese Menge mit 100 Sauerstoff verbunden findet), so mufs das Gewicht eines

Da wir das Zinnoxydul, welches unter den Oxyden des Zinns die stärkste Basis ist, als $Sn + O$ betrachten, so mufs 1 At. Zinn 735,3 wiegen, weil sich in dieser Oxydationsstufe 735,3 Th. Zinn mit 100 Th. (1 At.) Sauerstoff verbinden. Das Atomgew. des Zinnoxyduls ist folglich $735{,}3 + 100 = 835{,}3$. Da nun das Zinnsesquioxydul bei gleicher Menge Zinn $1\frac{1}{2}$mal, und das Zinnoxyd 2mal soviel Sauerstoff als das Oxydul enthält, so mufs jenes nothwendig, gleich dem Eisenoxydul, $Sn^2 + O^3$, dieses $Sn + O^2$ sein, und ihre Atomgewichte werden:

2 At. Zinn	=	1470,6	1 At. Zinn	=	735,3
3 At. Sauerstoff	=	300,0	2 At. Sauerstoff	=	200,0
1 At. Zinnsesquioxydul	=	1770,6	1 At. Zinnoxyd	=	935,3.

Da das Kupferoxyd, als starke Basis, $= Cu + O$ ist, so mufs das Kupferoxydul, welches nur halb so viel Sauerstoff enthält, $= Cu^2 + O$ sein, kann also als eine Verbindung von Kupferoxyd und Kupfer betrachtet werden. In der That zerfällt es bei der Einwirkung von Säuren in diese beiden Bestandtheile. Ebenso ist das Quecksilberoxydul $= Hg^2 + O$, weil das Oxyd als $Hg + O$ betrachtet wird.

Ist es durch anderweitige Gründe entschieden, dafs das Antimonoxyd aus 2 At. Antimon und 3 At. Sauerstoff besteht, so ergiebt sich daraus nicht nur das Atomgewicht des Antimons, insofern in diesem Oxyde 300 Th. Sauerstoff (3 At.) mit 1612,9 Th. Antimon (2 At.) verbunden sind, zu $\frac{1612{,}9}{2} = 806{,}45$, sondern auch die Zusammensetzung der antimonigen Säure und der Antimonsäure. Da nämlich 3:4:5 die Sauerstoffmultiplen in den drei Oxydationsstufen dieses Metalls sind, so ist die antimonige Säure $= Sb^2 + O^4$, die Antimonsäure $= Sb^2 + O^5$, und das Atomgewicht:

2 At. Antimon	=	1612,9	2 At. Antimon	=	1612,9
4 - Sauerstoff	=	400,0	5 - Sauerstoff	=	500,0
1 At. antimonige S.	=	2012,9	1 At. Antimonsäure	=	2112,9.

Es könnte nun allerdings die Frage entstehen, ob die an-

in 1 At. derselben 4 At. Sauerstoff annehmen; ihr Atom ist also $Sb^2 + O^4$ und nicht $Sb + O^2$.

Ueberhaupt bietet die Sättigungscapacität einer Säure einen wichtigen Anhaltspunkt für die Bestimmung der Anzahl ihrer Sauerstoffatome dar. Denn die Zahl, welche das Multiplum des Sauerstoffs der Säure von dem der Basis ist, ist im Allgemeinen zugleich die Zahl der Sauerstoffatome in der Säure. Die Sättigungscapacität der Salpetersäure, Unterschwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure, Bromsäure ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts, die Säure enthält in ihren Salzen 5mal so viel Sauerstoff als die Basis, sie enthält mithin 5 At. Sauerstoff. Die Sättigungscapacität der Schwefelsäure, Oxalsäure, Chromsäure, Mangansäure ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts; diese Säuren enthalten folglich 3 At. Sauerstoff. Bei der schwefligen und unterschwefligen Säure, der Kohlensäure u. s. w. ist sie die Hälfte, und daher sind 2 At. Sauerstoff in 1 At. dieser Säuren enthalten. Stimmt eine solche Annahme mit der aus den Sauerstoffmultiplen einer ganzen Oxydationsreihe überein, so erlangt sie dadurch eine um so gröſsere Wahrscheinlichkeit, und wird fast zur Gewiſsheit.

So enthält die Schwefelsäure dreimal soviel Sauerstoff als die niedrigste Oxydationsstufe des Schwefels, die unterschweflige Säure; es ist daher sehr wahrscheinlich, daſs sie 3 At. Sauerstoff enthält. Nun ist ihre Sättigungscapacität zugleich $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, und auch dies führt zu dem Schluſs, daſs 1 At. Schwefelsäure 3 At. Sauerstoff enthalten müsse. Beide Betrachtungen leiten also zu demselben Resultat, und da dies in diesem speciellen Fall noch durch andere, aus der Isomorphie entlehnte unterstützt wird, so ist es als sicher anzusehen.

Wenn wir nun annehmen, daſs die unterschweflige Säure demgemäſs 1 At. Sauerstoff gegen 1 At. Schwefel enthält, so ist doch ihre Sättigungscapacität nur die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts. Wenn also ein neutrales unterschwefligsaures

Salz 1 At. Basis (worin 1 At. Sauerstoff) enthält, so enthält das damit verbundene Atom der Säure 2 At. Sauerstoff, und folglich auch 2 At. Schwefel. Jedenfalls ist 602,33 (2 At. Schwefel $=2 \cdot 201,16+3$ At. Sauerstoff $=300$) das Gewicht eines Aequivalents unterschwefliger Säure, und, den Vorstellungen von der Zusammensetzung neutraler Salze gemäfs, auch das Gewicht von 1 Atom, welches also durch S^2+O^2 oder $\ddot{S}$ bezeichnet wird.

Die schweflige Säure enthält bei gleicher Menge Schwefel doppelt so viel Sauerstoff als jene, aber ihr Atom ist deswegen nicht S^2+O^4, sondern nur $S+O^2$, weil ihre Sättigungscapacität ebenfalls nur die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts ausmacht, d. h., weil die Quantität schwefliger Säure, welche mit 1 At. einer Basis (z. B. mit 589,9 Th. Kali) ein neutrales Salz bildet, nicht 802,32 (2 At. Schwefel $=402,32+4$ At. Sauerstoff $=400$), sondern nur halb so viel, nämlich 401,16 Th. beträgt (1 At. Schwefel $=201,16+2$ At. Sauerstoff $=200$).

Die Unterschwefelsäure enthält $2\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff als die unterschweflige Säure; ihre Sättigungscapacitat ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts; sie besteht daher aus 2 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff, und ihr Atom, S^2+O^5 oder $\dddot{S}$, wiegt folglich $2 \cdot 201,16+5 \cdot 100=902,32$.

Die Oxyde des Schwefels haben mithin folgende Zusammensetzung:

$S^2+O^2=1$ At. unterschweflige Säure,
$S+O^2=1$ - schweflige Säure,
$S^2+O^5=1$ - Unterschwefelsäure,
$S+O^3=1$ - Schwefelsäure.

Die Bestimmung des Volumverhältnisses, nach welchem sich die Bestandtheile einer Verbindung in Gasform vereinigen, ist ein sehr werthvolles Hülfsmittel für die Bestimmung der relativen Anzahl der Atome in solchen Verbindungen. Es ist nämlich klar, dafs, wenn wir ganz allgemein annehmen dürften, in gleichen Volumen einfacher Gase sei eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, dann das Verhältnifs der Volume zugleich das Verhältnifs des Gewichts der Atome sein würde. Nun haben wir gesehen, dafs man diese Annahme anfangs allerdings gemacht hat, sie später jedoch, als man sah, dafs sie

Also für Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, und, der Analogie gemäfs, auch für Brom und Jod gilt sie noch jetzt. Eine Verbindung, welche, wie das Wasser, aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas gebildet wird, besteht auch aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Es ist gleichfalls schon an einer anderen Stelle (S. 157) davon die Rede gewesen, wie dieser Umstand die Theilung des Aequivalents aller dieser Körper, Sauerstoff ausgenommen, in 2 Atome zur Folge gehabt hat.

An die Stelle von 1 At. Sauerstoff (= 1 Aeq.) treten also unter allen Umständen 2 At. (= 1 Aeq.) Chlor, Brom, Jod, (ebenso Fluor, Cyan) und gleichwie das Kali aus 1 At. Kalium + 1 At. Sauerstoff besteht, so das Chlorkalium aus 1 At. Kalium + 2 At. Chlor.

Von den Säuren des Chlors wissen wir, dafs die Chlorsäure aus 442,6 Th. Chlor und 500 Th. Sauerstoff, die Ueberchlorsäure aus 442,6 Th. Chlor und 700 Th. Sauerstoff besteht. Da 442,6 = 1 Aeq. = 2 At. Chlor sind, so besteht die Chlorsäure aus 2 At. Chlor und 5 At. Sauerstoff, die Ueberchlorsäure aus 2 At. Chlor und 7 At. Sauerstoff. Diese Annahme wird in Betreff der ersteren dadurch bestätigt, dafs wir in dem Atom aller übrigen Säuren, welche 5 At. Sauerstoff enthalten, gleichfalls 2 At. Radikal annehmen (z. B. Unterschwefelsäure $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}}$, Phosphorsäure $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, Arseniksäure $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}$, Antimonsäure $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Sb}}$), und in Betreff der letzteren dadurch, dafs die überchlorsauren Salze mit den übermangansauren bei gleicher Basis isomorph sind, und folglich beide Säuren eine analoge Zusammensetzung haben müssen. Da nun die Uebermangansäure nothwendig 2 At. Mangan enthält, so enthält auch das Atom der Ueberchlorsäure 2 At. Chlor.

Diese Schlüsse leiten wiederum zu der Zusammensetzung der unterchlorigen und der chlorigen Säure. Jene enthält $\frac{1}{5}$-, diese $\frac{4}{5}$mal so viel Sauerstoff als die Chlorsäure; jene ist daher $= Cl^2 + O$, diese $= Cl^2 + O^4$.

Sauerstoffgas) aus $N^2 + O^2$, und 1 At. salpetrige Säure (= 2 Vol. Stickgas + 3 Vol. Sauerstoffgas) aus $N^2 + O^3$. Die Salpetersäure endlich, deren Bestandtheile man in Gasform nicht direkt ihrem Volum nach bestimmen kann, mufs, hiermit im Einklang, in 1 Atom 2 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff, $N^2 + O^5$, enthalten.

1 Vol. Stickgas verbindet sich mit 3 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Ammoniakgas. Demgemäfs ist 1 At. Ammoniak (= 2 Vol.) $= N + H^3$; und sein Gewicht = 88,52 (Atomgew. des Stickstoffs) $+ 3 \cdot 6{,}24$ (1 At. Wasserstoff = 6,24) = 107,24. Allein die Quantität Ammoniak, welche sich mit 1 At. einer Säure zu einem Salze verbindet, beträgt 214,48, also genau das Doppelte von 107,24. 1 Aequivalent Ammoniak wiegt folglich 214,48, besteht aus 2 At. Stickstoff und 6 At. Wasserstoff, $N^2 + H^6$, und schliefst 2 einfache Ammoniakatome ein.

Das Aequivalent oder Atomgewicht des Kohlenstoffs ist nicht gut direkt zu bestimmen, weil dieser Körper weder als elektropositiver noch als elektronegativer Bestandtheil andere geradezu ersetzt. In seinen drei Oxydationsstufen, dem Kohlenoxyd, der Oxalsäure und Kohlensäure, verhalten sich die Sauerstoffmengen, bei gleicher Menge Kohlenstoff, wie 2:3:4 Nun haben wir schon früher (S. 181) die Gründe auseinandergesetzt, welche es wahrscheinlich machen, dafs 1 At. Kohlenoxyd aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff, 1 At. Kohlensäure hingegen aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff besteht. 1 At. Oxalsäure mufs folglich 2 At. Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff enthalten, wie auch ihre Sättigungscapacität ($= \frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts) beweist.

Das Gewicht des Kohlenstoffatoms ist von Berzelius aus dem spec. Gewicht des Sauerstoffgases und des kohlensauren Gases berechnet worden. Da nämlich 1 Vol. Kohlensäure 1,524 wiegt, wenn 1 Vol. atmosphärische Luft 1,000 wiegt, oder, da es $\frac{1{,}524}{1{,}1026} \cdot 100 = 138{,}2$ wiegt, wenn dasselbe Volum Sauerstoffgas 100 wiegt, und da ferner 2 Vol. Koh-

direkt das Gewicht eines Atoms ist, da beim Kohlenstoff gleichwie beim Sauerstoff Volum = Atom gesetzt wird.

$$\begin{array}{lcr} 2 \text{ Vol. Kohlensäure} & = & 276{,}4 \\ 2 \text{ - Sauerstoff} & = & \underline{200{,}0} \\ 1 \text{ Vol.} = 1 \text{ At. Kohlenstoff} & = & 76{,}4 \end{array}$$

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist folglich 76,4, das das des Kohlenoxyds folglich $76{,}4 + 100 = 176{,}4$ und das der Kohlensäure, wie wir eben sahen, $= 276{,}4$.

Wenn man aber, wie dies von einigen französischen Chemikern geschieht, das Kohlenoxyd als $C^2 + O$, die Kohlensäure als $C^2 + O^2$ betrachtet, so ist 76,4 das Gewicht von 2 At. Kohlenstoff, sein Atomgew. folglich nur $\frac{76{,}4}{2} = 38{,}2$.

Da die genaue Bestimmung des wahren Werths des Kohlenstoffatoms besonders für die organischen Verbindungen von grofser Wichtigkeit ist, und die Analysen mehrerer derselben zu zeigen schienen, dafs es etwas geringer als 76,4 sei, so ist seine Feststellung in neuester Zeit der Gegenstand zahlreicher Versuche gewesen, mit denen sich theils Berzelius selbst, theils Dumas, Liebig und Redtenbacher, Erdmann und Marchand beschäftigt haben.

Dumas, so wie Erdmann und Marchand haben den direkten Weg eingeschlagen, eine genau gewogene Menge Diamant in Sauerstoffgas zu verbrennen, und das Gewicht der dadurch gebildeten Kohlensäure, welche in einem gewöhnlichen Kaliapparate aufgefangen wurde, zu bestimmen. Es ist klar, dafs, wenn man das Gewicht des Kohlenstoffs von dem der Kohlensäure abzieht, das Gewicht des Sauerstoffs übrig bleibt, und folglich die Zusammensetzung der Kohlensäure dem Gewichte nach gegeben ist, woraus sich, unter der Annahme, sie bestehe aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff, das Gewicht eines Atoms Kohlenstoff leicht berechnen läfst. Die genannten Chemiker fanden es auf diese Art = 75,00.

Gewicht des Kohlenstoffatoms festzustellen. Er befolgte deshalb eine andere sehr einfache Methode.

Um das Atomgewicht einer organischen Säure zu bestimmen, ermittelt man die Quantität der Basis in einer gegebenen Menge ihrer wasserfreien neutralen Salze. Unter allen Salzen sind jedoch die Silbersalze hierzu vorzugsweise geeignet, theils weil sie leicht wasserfrei zu erhalten sind, theils ein einfacher Glühversuch hinreichend ist, die Frage zu lösen. Es bleibt eine gewisse Menge metallischen Silbers zurück, welche man nebst dem Gewicht des dazugehörigen Sauerstoffs von dem Gesammtgewicht der Verbindung abzuziehen hat, um das Atomgewicht der Säure zu erhalten. Wir haben schon im Vorhergehenden (S. 274.) angeführt, wie auf diese Weise das Atomgewicht der Weinsteinsäure gefunden wurde.

Die organischen Säuren enthalten mehrere Atome Kohlenstoff in Verbindung mit einer gewissen Anzahl von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen, und diese Anzahl ist bei den wichtigsten Säuren mit voller Sicherheit bekannt, weil die geringen Differenzen in den Atomgewichten dieser Elemente, oder ihre möglichen Fehler nicht im Stande sind, einen Zweifel über die wahre Anzahl der Atome in dem zusammengesetzten Atom der Säure zu begründen. So enthält 1 At. Weinsteinsäure 4 At. Kohlenstoff, 1 At. Essigsäure, Traubensäure oder Apfelsäure eben soviel. Zieht man also von dem Atomgewicht einer solchen Säure das Gewicht der Wasserstoff- und Sauerstoffatome ab, so bleibt das Gewicht der 4 Kohlenstoffatome, welches man nur mit 4 zu dividiren braucht, um das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu erfahren.

So geben 100 Th. weinsteinsaures Silberoxyd durch Glühen 59,294 Th. Silber; das Atomgewicht der Weinsteinsäure ist mithin =828,36. Dasselbe enthält 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff.

4 At.	Wasserstoff	=	24,96
5 -	Sauerstoff	=	500,00
			524,96

rem, weinsteinsaurem, traubensaurem und äpfelsaurem Silberoxyd, und nach der Correction der Resultate wegen des spec. Gewichts der Salze fanden Liebig und Redtenbacher das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,854. Daraus berechnet sich das spec. Gew. der Kohlensäure zu 1,521, während es mittelst direkter Wägung von Biot und Arago = 1,519, von Dulong = 1,524 gefunden wurde.

Wir können hinzufügen, dafs auf Veranlassung von Berzelius dieser letzte Punkt durch v. Wrede von neuem erörtert ist, und dafs auch hierbei die Versuche, obwohl sie in diesem Augenblick noch nicht vollständig bekannt geworden sind, zu einem Atomgewicht des Kohlenstoffs führen, nahe gleich dem von Liebig und Redtenbacher gefundenen, welches also bis jetzt als das richtigste betrachtet werden darf.

Es bleibt uns nun noch übrig, die Isomorphie und die specifische Wärme als Hülfsmittel zur Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung und des Atomgewichts in Betracht zu ziehen.

Wir haben gesehen, dafs die Erscheinungen der Isomorphie das Gesetz begründet hatten: wenn Verbindungen isomorph sind, so haben sie eine analoge Zusammensetzung, d. h. so bestehen sie aus einer gleichen Anzahl auf gleiche Weise mit einander verbundener Atome. Wenn man von den Formen des regulären Systems absieht, welche Körpern von der verschiedensten Natur zukommen, so ist dieser Satz im Allgemeinen zwar richtig, jedoch nicht in allen Fällen. So haben die Betrachtungen des Atomvolums zu der Ueberzeugung geführt, dafs der wahre Grund der Isomorphie in der Gleichheit (vielleicht, ganz allgemein, in der Proportionalität) des Atomvolums liegt, so dafs, wenn nur diese stattfindet, auch eine verschiedene Anzahl von Atomen, auf verschiedene Weise gruppirt, Isomorphie hervorbringen kann. (Thatsachen, wie die Isomorphie von $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}}$ mit $\dot{\mathrm{Ba}}\overset{\cdots}{\dddot{\bar{\mathrm{M}}}}\mathrm{n}$, von $\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$ als Arragonit mit $\dot{\mathrm{K}}\overset{\therefore}{\ddot{\bar{\mathrm{N}}}}$, von $\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$ als Kalkspath mit $\dot{\mathrm{Na}}\overset{\therefore}{\ddot{\bar{\mathrm{N}}}}$ und von $\dot{\mathrm{K}}$ mit

Wenn nun aber dieses Gesetz nicht unbedingt gültig ist, so verliert auch die Isomorphie nothwendig viel von ihrem Werthe für die Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung der Körper. Andererseits darf man aber nicht vergessen, daſs jene Ausnahmen das Gesetz nur beschränken, nicht es aufheben, so daſs es in den meisten Fällen doch immer noch Anwendung finden kann, und besonders dann, wenn es mit anderweitigen Gründen und Analogieen im Einklang steht.

Wenn also Thonerde isomorph ist mit Eisenoxyd, so müssen beide analog zusammengesetzt sein. Nun beseht das Eisenoxyd aus 2 At. Eisen und 3 At. Sauerstoff, und folglich die Thonerde aus 2 At. Aluminium und 3 At. Sauerstoff. Wissen wir nun, daſs 100 Th. Sauerstoff sich mit 114,11 Th. Aluminium verbinden, so erhalten wir das Gewicht von 2 At. des letzteren durch die Proportion:

$$100 : 114{,}11 = 300 : x$$

$x = 342{,}33$. Diese, mit 300 Th. ($=3$ At.) Sauerstoff verbundene Quantität Aluminium ist also das Gewicht von 2 At.; 1 At. Aluminium wiegt mithin $\frac{342{,}33}{2} = 171{,}16$.

Aehnlich verhält es sich mit dem Chromoxyd. Das Chrom bildet zwei Oxyde, Chromoxyd und Chromsäure, in denen sich der Sauerstoff $= 1:2$ verhält. Nun ist das Chromoxyd isomorph mit dem Eisenoxyd ($Fe^2 + O^3$), es muſs also $= Cr^2 O^3$ sein, wogegen die chromsauren Salze mit den entsprechenden der Schwefelsäure ($S + O^3$) isomorph sind, woraus für die Chromsäure die Zusammensetzung $Cr + O^3$ hervorgeht, welche auch durch ihre Sättigungscapacität ($\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts) bestätigt wird. Da in letzterer 351,82 Th. Chrom mit 300 Th. Sauerstoff (3 At.) verbunden sind, so ist 351,82 das Atomgew. des Chroms, $351{,}82 + 300 = 651{,}82$ das Atomgew. der Chromsäure, und $2 \cdot 351{,}82 + 300 = 1003{,}64$ das des Chromoxyds.

So bestätigt sich die analoge Zusammensetzung ($R + O$) von Baryt, Strontian, Kalk, Talkerde, Eisen-, Mangan-, Ko-

der arsenigen Säure und des Antimonoxyds (R^2+O^3), der Titansäure und des Zinnoxyds ($R+O^2$) u. s. w.

Was endlich die specifische Wärme betrifft, so haben wir schon früher gesehen, dafs Dulong und Petit das Gesetz aufgestellt hatten: das Atom aller einfachen Körper hat dieselbe specifische Wärme, dafs sie darin ein zuverlässiges Mittel erblickten, die Atomgewichte zu bestimmen, und dafs sie die von den Chemikern bestimmten Werthe zuweilen corrigirten, um sie mit jenem Gesetze in Uebereinstimmung zu bringen. Auch dieses Gesetz bleibt zwar, wie Regnault's Untersuchungen beweisen, in den meisten Fällen richtig, nur ist es, gleich dem Gesetze der Isomorphie, viel zu allgemein ausgesprochen, und mufs heifsen: die spec. Wärme des Atoms einfacher Körper ist entweder gleich, oder steht in einem einfachen Verhältnifs. Wir haben übrigens bereits die Art und Weise, mittelst der spec. Wärme das Atomgewicht eines Körpers zu berechnen, am Zink erläutert (Vergl. S. 260.).

So werthvoll also die spec. Wärme einfacher Körper für die Bestimmung ihres Atomgewichts ist, so darf sie doch allein nicht entscheiden, denn die wahre Zahl kann ebenso gut $1\frac{1}{2}$-, 2- als 3mal gröfser, oder $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ von der sein, welche jenes Gesetz erfordert.

Trotz aller dieser Hülfsmittel, die atomistische Zusammensetzung der Körper zu bestimmen, giebt es Fälle, in denen sie nicht ausreichen. Dahin gehören z. B. Borsäure und Kieselsäure.

Das Atomgewicht der Borsäure läfst sich leicht finden; es ist diejenige Quantität, welche in den neutralen borsauren Salzen mit 1 At. Basis (z. B. 489,9 Th. Kali oder mit 390,9 Th. Natron) verbunden ist. Aber welche borsauren Salze sind die neutralen? Wir haben schon an einer anderen Stelle gesehen, dafs man früher diejenigen dafür hielt, in denen die Säure 6mal soviel Sauerstoff als die Basis enthält, indem man dabei von dem Borax ausging. Nun sind im Borax 872,41

Salze diejenigen seien, worin der Sauerstoff der Säure nur das Dreifache von dem der Basis ist. Im Borax mufsten nun also 2 At. Borsäure enthalten sein, und ihr Atomgewicht wurde nur die Hälfte des früheren, = 436,20. Und so wie man in Folge dieser Betrachtungen über die Sättigungscapacität der Borsäure früher 6 At. Sauerstoff in 1 At. Borsäure annahm, so mufste man nun 3 At. darin voraussetzen. Dieser letzte Schlufs wird aufserdem durch die Zusammensetzung des Fluorbors und dessen Verbindungen mit Fluormetallen gerechtfertigt, weil man in jenem 6 einfache oder 3 Doppelatome Chlor, d. h. 3 Aeq. Chlor annehmen mufs, und es der Borsäure proportional zusammengesetzt ist.

Die Borsäure besteht aus 136,2 Th. Bor und 300 Th. Sauerstoff. Enthält aber 1 At. Borsäure 1 oder 2 At. Bor? Diese Frage kann nur durch Analogie entschieden werden. Berzelius nimmt 1 At. Bor an, dessen Gewicht alsdann natürlich = 136,2 ist. Dumas dagegen suchte zu zeigen, dafs sie aus 2 At. Bor und 3 At. Sauerstoff bestehe, wonach 136,2 das Gewicht von 2 At. Bor, mithin 68,1 das Atomgewicht dieses Körpers wäre. Aber diese Annahme stützt sich auf eine nicht minder hypothetische, nämlich darauf, dafs 1 Vol. Chlorborgas $\frac{1}{2}$ Vol. Borgas gegen $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas enthalte.

Was die Kieselsäure betrifft, so betrachtet Berzelius diejenigen ihrer Salze als die neutralen, in welchen die Säure dreimal soviel Sauerstoff als die Basis enthält. Daraus folgt, dafs 1 At. Kieselsäure 3 At. Sauerstoff enthält. Gegen 300 Th. Sauerstoff enthält sie 277,31 Th. Kiesel. Wenn nun jene = 3 At. Sauerstoff sind, so ist die Frage, sind diese das Gewicht von 1 oder von 2 At. Kiesel? Auch hier hat Berzelius 1 At. als das einfachste Verhältnifs angenommen, ohne jedoch die Gründe zu verschweigen, welche möglicherweise für die Annahme von 2 At. sprechen könnten.

Andererseits kann man mit ebenso grofsem Rechte die sogenannten Bisilikate ($\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$) als die neutralen Salze betrachten, und diese sowohl wie die Zusammensetzung des Fluor-

$\dot{K}^2 \ddot{Si}^3 + \dddot{Al}^2 \ddot{Si}^9$ werden, was Berzelius für höchst unwahrscheinlich ansieht. Dumas suchte zu zeigen, daſs 1 Vol. Chlorkieselgas, welches 2 Vol. Chlor enthält, 1 Vol. Kieselgas enthalte, und daſs demgemäſs die Kieselsäure aus 1 At. Kiesel und 1 At. Sauerstoff bestehe. Aus dieser ganz hypothetischen Annahme würde dann für den Feldspath die Formel $\dot{K} \dot{Si}^3 + \dddot{Al} \dot{Si}^9$ folgen, welche nicht minder unwahrscheinlich als die erste ist.

Fassen wir Alles zusammen, was die Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung der Körper betrifft, so geht daraus hervor, daſs diese in allen Fällen eine hypothetische bleibt, wenngleich die Annahmen, wie sie aus einer gleichzeitigen Berücksichtigung aller Umstände hervorgehen, und wie sie heut zu Tage für die groſse Mehrzahl der Körper allgemein anerkannt sind, als Ausdruck der gröſsten Wahrscheinlichkeit gelten können.

Wenn man die Atomgewichte der einfachen Stoffe mit einander vergleicht, so bemerkt man leicht, daſs manche unter sich in einem einfachen Verhältniſs stehen, was oft mit einer Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieser Körper und ihrer Verbindungen zusammentrifft.

So ist das Atomgewicht des Kobalts = 368,9, das des ihm in so vieler Hinsicht höchst ähnlichen Nickels = 369,6, also nahe ebenso groſs. Die Atomgew. des Platins und Iridiums sind genau gleich, nämlich 1233,5. So nähern sich die Atomgewichte von Palladium (665,9) und Rhodium (651,4), von Gold (1243,0) und Osmium (1244,5), von Zink (403,2) und Yttrium (402,5); weniger die von Eisen (339,2) und Mangan (345,9).

Andere scheinen in einem einfachen Verhältniſs zu stehen. Das Atomgewicht des Schwefels (201,16) ist fast das Doppelte von dem des Sauerstoffs (100); das des Wolframs

und Tellurs (801,7) fast das Vierfache von dem des Schwefels; das des Zinks und Yttriums das Doppelte von dem letzteren, das des Kiesels (277,3) das Doppelte von dem des Bors (136,2).

Die Summe der Atomgewichte von Chlor und Jod ist beinahe das Doppelte von dem des Broms; die von Kalium und Lithium fast das Doppelte von dem des Natriums; die von Baryum und Calcium fast das Doppelte von dem des Strontiums.

So interessant diese Beziehungen sind, besonders da sie meistens Körper von ähnlichem Verhalten treffen, so können wir doch bis jetzt nicht entscheiden, ob sie mehr als zufällig seien. Die Gleichheit und die Multipla nähern sich nicht so weit, als es wirklich sein müſste, da die Unsicherheit in den Atomgewichten fast nie in den ganzen Zahlen, sondern in den Decimalstellen liegt.

Der englische Chemiker Prout glaubte gefunden zu haben, daſs alle Atomgewichte Multipla von dem des Wasserstoffs seien, ein Satz, der von Thomson und einigen anderen Chemikern gleichfalls behauptet wird. Die Anhänger dieser Meinung nehmen an, daſs die unvermeidlichen Fehler, mit denen unsere Versuche behaftet sind, die Ursachen seien, weshalb die letzteren keine vollkommene Uebereinstimmung mit diesem Gesetze geben. Sie setzen daher, indem sie von dem doppelten Atomgewichte des Wasserstoffs = 1 ausgehen, das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8, das des Schwefels = 16 u. s. w., wiewohl den Versuchen von Berzelius zufolge das Verhältniſs dieser drei = 1:8,013:16,12 ist.

So wenig ein solches Gesetz unwahrscheinlich wäre, so wenig ist seine Nothwendigkeit einleuchtend, und überdies hat sowohl Berzelius als auch Turner bewiesen, daſs es den genauesten Versuchen widerspricht.

Dreizehnter Abschnitt.

Die atomistische Constitution der Körper.

War schon die Anzahl von Atomen, welche sich zu einem zusammengesetzteren Atom verbinden, im Grunde ein bloſser Gegenstand der Speculation, und darum keiner faktischen Prüfung zu unterwerfen, so gilt dies fast noch mehr von der Frage über die Constitution der Körper.

Unter Constitution, atomistischer Construction versteht man die gegenseitige Stellung der einfachen Atome zu einander in dem zusammengesetzten Atom der Verbindung; man nennt dies die Gruppirung der Atome, ausgehend von der Corpusculartheorie, nach welcher alle zusammengesetzte Körper dadurch entstehen, daſs sich die Atome ihrer Bestandtheile aneinander legen.

Auf den ersten Anblick könnte es scheinen, als sei eine Speculation über diesen Gegenstand etwas durchaus Entbehrliches, da sie die Thatsachen nicht zu ändern vermag, und die Existenz der Atome selbst auf einer bloſsen Hypothese beruht. Eine geringe Ueberlegung zeigt indessen, daſs eine für jeden einzelnen Fall bestimmte Ansicht von der Anordnung der Bestandtheile in chemischen Verbindungen eine in der Wissenschaft unabweisbare Nothwendigkeit ist, die im Wesentlichen schon längst von den Chemikern anerkannt wurde.

In 1 At. schwefelsauren Kalis ($\dot{K}\dddot{S}$) sind 1 At. Kalium, 1 At. Schwefel und 4 At. Sauerstoff enthalten. Ist es nun wohl ganz gleichgültig, nach ihrer gegenseitigen Stellung zu fragen? Wird man sich damit begnügen können, zu sagen, daſs das schwefelsaure Kali eine Verbindung von Kalium, Schwefel und Sauerstoff sei? Gewiſs nicht. Aber, wenn wir einmal gezwungen sind, die Bestandtheile in einer gewissen Anordnung zu erblicken, welches ist diese Anordnung? Begreiflicherweise giebt uns das zusammengesetzte Atom so wenig wie die Atome seiner Bestandtheile einen festen Anhaltspunkt in dieser Beziehung. Man könnte z. B. annehmen, der Körper, welchen wir schwefelsaures Kali nennen, sei eine Verbindung von Schwefelkalium mit Sauerstoff:

d. h. eine Verbindung von Schwefelsäure und Kali.

Jeder weiſs, daſs gerade diese letzte Annahme diejenige ist, welcher man allgemein den Vorzug gegeben hat. Der Name der Verbindung „schwefelsaures Kali" schlieſst also schon mehr als etwas Faktisches in sich; er gründet sich, wenn man will, auf eine Hypothese, nämlich auf die, daſs jener Körper Schwefelsäure und Kali als solche in sich enthalte. So ist die ganze systematisch-chemische Nomenklatur, wie sie von Guyton-Morveau und Lavoisier begründet wurde, die Sprache für eine Ansicht, die nichts mehr als eine Ansicht, eine Hypothese ist. Noch mehr sind es aber die chemischen Formeln, d. h. die rationellen (vergl. den Abschnitt hierüber), nicht die empirischen, denn die rationelle Formel des schwefelsauren Kalis ist $KO + SO^3$; seine empirische würde K, S, O^4 sein.

Daſs die Annahme, das schwefelsaure Kali enthalte Kali und Schwefelsäure, nicht streng bewiesen werden kann, ist leicht einzusehen. Wenn wir sehen, daſs dieser Körper durch direktes Zusammentreten von jenen beiden entsteht, oder daſs er unter gewissen Umständen in sie zerfällt, so berechtigt dies im Grunde noch nicht zu der Behauptung, daſs sie als solche in ihm enthalten seien.

Der Harnstoff ist nicht cyansaures Ammoniak, dessen Zusammensetzung er doch besitzt, und dessen beide Bestandtheile seine Bildung veranlassen. Wenn 1 Atom schweflige Säure ($S + O^2$) auf 2 At. Kupferoxyd ($Cu^2 + O^2$) einwirkt, so entsteht eine Verbindung beider, die aber nicht schwefligsaures Kupferoxyd ($Cu^2O^2 + SO^2$), sondern schwefelsaures Kupferoxydul ($Cu^2O + SO^3$) ist. In diesen Fällen nehmen wir in der Verbindung die zusammentretenden Körper nicht als solche an.

Die Essigsäure ($C^4H^6O^3$) zerfällt unter Umständen in Aceton (C^3H^6O) und Kohlensäure (CO^2), ohne daſs man wirklich glauben darf, diese beiden Körper seien die näheren Bestandtheile der Essigsäure. Erhitzt man oxalsaures Silberoxyd ($AgO + C^2O^3$), so zerfällt es in Kohlensäure (C^2O^4)

und Silber, und doch hält man es nicht für eine Verbindung von Kohlensäure mit Silber. Auch hier betrachten wir die Zersetzungsprodukte nicht als die näheren Bestandtheile der Verbindungen.

Möglicherweise könnte es also beim schwefelsauren Kali sich ebenso verhalten, und Schwefelsäure und Kali, aus denen es sich bildet, und welche sich unter Umständen daraus wiederherstellen lassen, wären mithin nicht nothwendig seine näheren unmittelbaren Bestandtheile.

Da wir wissen, dafs, wenn man schwefelsaures Kali mit Kohle erhitzt, Schwefelkalium übrig bleibt, während der Sauerstoff sich mit Kohle vereinigt, so kann man ebenso sagen, jenes Salz bestehe aus Schwefelkalium und Sauerstoff, $KS + O^4$.

Indessen sind nicht alle Annahmen in gleichem Grade wahrscheinlich; die letztere ist es gewifs in geringem, die hingegen, welche im schwefelsauren Kali die Existenz von Kali und Schwefelsäure voraussetzt, ist es in hohem Grade, und nur deswegen hat man sie als den wahrscheinlichsten Ausdruck der Constitution des schwefelsauren Kalis beibehalten, die übrigen aber verworfen.

Dafs hiermit die Frage jedoch keineswegs erledigt sei, wissen Alle, welche den Fortschritten der Chemie in den letzten Jahren gefolgt sind, denn in der That haben einige Chemiker, auf tieferliegenden Betrachtungen gestützt, die Ansicht geltend zu machen gesucht, das schwefelsaure Kali sei nicht $KO + SO^3$, enthalte weder Schwefelsäure noch Kali als solche, sondern es sei $K + SO^4$, also Kalium in Verbindung mit einem Oxyde des Schwefels, welches doppelt soviel Sauerstoff enthält als die schweflige Säure. So ist nach ihrer Theorie das oxalsaure Silberoxyd in der That eine Verbindung von Kohlensäure und metallischem Silber. Wir werden diese wichtige Frage weiterhin bei der Constitution der Säuren und Salze ausführlicher darstellen.

Es steht also fest, dafs der Chemiker sich eine Vorstellung von der Constitution der Körper zu machen habe. Es handelt sich also jetzt darum, zu wissen, nach welchen Principien diese Constitution für die verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen bestimmt werden kann.

dieses Salzes keinen Zweifel gestatten würde. Allein wir können die Anordnung der Bestandtheile einer Verbindung, nachdem sie sich aus jenen gebildet hat, nicht wahrnehmen, und wir machen deshalb eine möglichst wahrscheinliche Annahme, die durch den Gebrauch und die Länge der Zeit eine Gültigkeit erlangt, welche das Urtheil über eine neue Ansicht befangen macht.

In Betreff der organischen Verbindungen giebt man allerdings zu, dafs wir ihre Constitution nicht kennen; aber die der unorganischen ist uns im Grunde nicht minder unbekannt. Wie haben sich nicht die theoretischen Ansichten über die Constitution des Aethers in neuerer Zeit geändert! Während man zuerst eine Verbindung von Kohlenwasserstoff und Wasser (Aetherinhydrat) darin zu erblicken glaubte, und einige Chemiker diese Betrachtungsweise lange und eifrig vertheidigten, ist jetzt ziemlich allgemein diejenige herrschend geworden, welche ihn als das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs ($C^4 H^{10}$), des Aethyls, ansieht.

Während die Constitution einer Verbindung erster Ordnung, weil sie nur aus zwei Bestandtheilen besteht, keinem Zweifel unterworfen ist, so lassen die Verbindungen, welche mehr als zwei Elemente enthalten, immer eine mehrfache Deutung zu. Die Constitution des Chlorkaliums steht fest, und die des Cyankaliums betrachten wir analog, weil alle Erfahrungen zu dem Schlufs berechtigen, dafs das Cyan, obwohl zusammengesetzt, doch gleich dem einfachen Chlor sich mit Metallen verbinden könne. Anders verhält es sich mit der Constitution des Schwefelcyankaliums und der übrigen Schwefelcyanmetalle. Mit 1 At. Kalium sind in diesem Salze 2 At. Schwefel und 2 At. Cyan verbunden, so dafs das Salz entweder als ein Haloidsalz, eine Verbindung von Kalium mit dem zusammengesetzten Salzbilder Schwefelcyan ($Cy^2 S^2$), oder als ein Schwefelsalz, als eine Verbindung von Schwefelkalium

1) Annalen der Pharm. Bd. XXVI. S. 174.

Berzelius hat der ersten Ansicht den Vorzug gegeben, weil das Salz nicht die Charaktere eines Schwefelsalzes besitzt, und weil die entsprechenden Metallsalze, in welchen das Atom Kalium durch 1 At. Blei, Silber u. s. w. ersetzt ist, wenn sie mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, ein Schwefelmetall und freie Schwefelcyanwasserstoffsäure liefern, woraus man schliefsen mufs, dafs das Metall nicht schon an Schwefel gebunden war, wie es die zweite Ansicht voraussetzt.

Indessen sieht man leicht ein, dafs diese Gründe die Frage nicht streng entscheiden, weil die Analogie immer etwas Unbestimmtes bleibt, und weil man ebenfalls glauben kann, dafs, wenn z. B. Schwefelcyanblei $PbS + Cy^2S$ wäre, bei seiner Berührung mit Schwefelwasserstoff sich 1 At. desselben (H^2S) mit dem Schwefelcyan zu Schwefelcyanwasserstoffsäure ($H^2 + Cy^2S^2$) verbände. Nach dieser Ansicht würde das Schwefelblei abgeschieden, nach der ersten würde es gebildet.

Alle Erfahrungen beweisen, dafs eine Verbindung, je mehr Bestandtheile sie enthält, desto verschiedenartigere Zersetzungsprodukte unter verschiedenen Umständen geben müsse, indem ihre Elemente sich bald auf diese, bald auf jene Art unter einander verbinden, so dafs wir aus diesen Zersetzungen nicht auf ihre Constitution schliefsen können. Das, was man das Verhalten eines Körpers, seine chemischen Eigenschaften, nennt, zeigt nicht selten einen überraschenden Wechsel, je nachdem die äufseren Bedingungen, z. B. die Temperatur oder die Körper andere sind, mit denen er in Wechselwirkung gesetzt wird, wie wir dies früher bei der Darstellung der Verwandtschaftserscheinungen gezeigt haben.

Wenn also die Constitution vieler Körper uns für immer verborgen bleiben wird, weil wir nicht in ihr Inneres zu blicken vermögen, und deshalb jede Ansicht in diesem Punkte eine Hypothese ist, so kann es nur die Aufgabe des Chemikers sein, unter mehreren möglichen Vorstellungsweisen die einfachste und wahrscheinlichste aufzusuchen, und ins-

welche bei der Bestimmung der Constitution eines Körpers in Anwendung kommen.

Eine Verbindung, welche aus 1 At. eines einfachen Körpers mit 1 At. eines anderen besteht, kann im Allgemeinen nur auf eine Art betrachtet werden; ihre Constitution steht mithin fest. Verbinden sich aber zwei Körper in mehreren Verhältnissen, so gestatten die verschiedenen Verbindungsstufen eine mehrfache Ansicht in Betreff jener. So kann man die salpetrige Säure und Salpetersäure als Verbindungen von Stickstoffoxyd und Sauerstoff betrachten, so dafs man hätte:

N^2O^2 = Stickstoffoxyd
N^2O^2+O = Salpetrige Säure.
$N^2O^2+O^3$ = Salpetersäure.

Oder beim Schwefel:

$S\,O^2$ = Schweflige Säure
$S\,O^2+\;O$ = Schwefelsäure
$S\,O^2+S$ = Unterschweflige Säure.
$\left.\begin{array}{l}2S\,O^2+\;O\\ S\,O^2+SO^3\\ S^2O^2+\;O^3\end{array}\right\}$ = Unterschwefelsäure.

Beim Kohlenstoff:

CO = Kohlenoxyd
$CO+\;O$ = Kohlensäure
$\left.\begin{array}{l}2CO+\;O\\ CO+CO^2\end{array}\right\}$ = Oxalsäure.

Beim Mangan:

MnO = Manganoxydul
$MnO+\;O$ = Mangansuperoxyd
$\left.\begin{array}{l}MnO+2O\\ MnO^2+\;O\end{array}\right\}$ = Mangansäure
$2MnO+\;O$ = Manganoxyd
$2MnO+\;O^5$ = Uebermangansäure.

Beim Blei:

Und so in unzähligen Fällen.

Nicht selten sieht man sich unwillkürlich zu einer solchen Betrachtungsweise veranlafst, z. B. die Salpetersäure als Stickstoffoxyd + Sauerstoff, die unterschweflige Säure als schweflige Säure + Schwefel, die Oxalsäure als Kohlenoxyd + Kohlensäure, die Mangansäure als Mangansuperoxyd + Sauerstoff, das Wasserstoffsuperoxyd als Wasser + Sauerstoff anzusehen, weil die genannten Körper häufig aus diesen Bestandtheilen sich bilden oder in sie zerfallen.

Einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt aber eine solche Ansicht, wenn wir an die Stelle des einen Bestandtheils das Aequivalent eines anderen Körpers setzen können, und dadurch die Constitution anderer Verbindungen eine analoge wird, wenn z. B. der Sauerstoff durch Aequivalente von Schwefel oder Chlor ersetzt ist. So kann man sich vorstellen, dafs, wenn in der Verbindung von schwefliger Säure und Sauerstoff, welche wir Schwefelsäure nennen, der letztere durch 1 Aeq. Schwefel ersetzt ist, die unterschweflige Säure, wenn er durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist, die Chlorschwefelsäure (von Regnault entdeckt), durch 1 Aeq. Jod die Jodschwefelsäure (von Playfair entdeckt), endlich durch Ersetzung mittelst 1 Aeq. Stickstoffoxyd die Nitroschwefelsäure entsteht. Alle diese Verbindungen hätten mithin eine analoge Constitution, in allen wäre ein gemeinschaftlicher Bestandtheil, schweflige Säure, enthalten, bald mit Sauerstoff, bald mit Schwefel, Chlor u. s. w. verbunden, und folgende Reihe würde dies anschaulich machen:

SO^2 = Schweflige Säure
$SO^2 + O$ = Schwefelsäure
$SO^2 + S$ = Unterschweflige Säure
$SO^2 + Cl^2$ = Chlorschwefelsäure (richtiger: chlorschweflige Säure)
$SO^2 + J^2$ = Jodschwefelsäure
$SO^2 + N^2O^2$ = Nitroschwefelsäure.

Wir haben schon früher (S. 60.) den Begriff eines Radikals, und insbesondere den eines zusammengesetzten Radikals erläutert. Schweflige Säure würde daher, da sie sich nach dieser Ansicht gleich einem einfachen Körper mit einfachen und zusammengesetzten verbindet, das Radikal dieser Reihe sein. Auch das Kohlenoxyd ist ein solches Radikal in folgender Reihe:

CO = Kohlenoxyd
$CO+O$ = Kohlensäure
$CO+Cl^2$ = Chlorkohlensäure (Chlorkohlenoxyd)
$2CO+O$ = Oxalsäure
$2CO+N^2H^4$ = Oxamid
$2CO+2N^2H^4$ = Harnstoff.

Das Cyan ist ein elektronegatives zusammengesetztes Radikal (zusammengesetzter Salzbilder).

Ganz besonders ist man bei den zahlreichen organischen Verbindungen genöthigt, zusammengesetzte Radikale anzunehmen, und wir haben schon an einem anderen Orte (S. 63.) ihre Wichtigkeit angedeutet, werden indessen der Constitution dieser Verbindungen noch einen besonderen Abschnitt widmen.

Da jede Ansicht über die Constitution chemischer Verbindungen eine hypothetische ist, so kann es nicht fehlen, dafs die Meinungen der Chemiker in einem Punkte oft von einander abweichen, in welchen das Experiment nicht als Prüfstein dienen kann. Die Darstellung dieser verschiedenen Ansichten gehört indessen der Geschichte der einzelnen Verbindungen an, und wir wollen hier nur mit einigen Worten der Spekulationen von Persoz gedenken, welche dieser Chemiker in seiner *Chimie moléculaire* niedergelegt hat, weil sie sich auf das Gesammtgebiet der Chemie beziehen, und nicht selten die Gabe ihres Urhebers, einzelne Thatsachen unter einem neuen allgemeinen Gesichtspunkte aufzufassen, bekunden.

Nach Persoz verbinden sich zwei einfache Körper stets nur in einem einzigen Verhältnifs, und zwar ist dies dasjenige, welches sich vorzugsweise bildet. Die so entstandene Verbindung ist nun ein zusammengesetztes Radikal, und besitzt als solches die Fähigkeit, sich wie ein einfacher Körper so-

wohl mit seinem elektropositiven wie mit seinem elektronegativen Bestandtheil zu einem oder mehreren Atomen zu verbinden.

So verbinden sich Stickstoff und Sauerstoff nur in einem Verhältnifs, nämlich 1 At. Stickstoff mit 1 At. Sauerstoff zu Stickstoffoxyd. Dieses Radikal bildet nun mehrere Oxyde. Verbinden sich 2 At. desselben (2NO) mit 1 At. Sauerstoff, so entsteht salpetrige Säure, mit 3 At. Sauerstoff hingegen Salpetersäure. Verbindet sich aber 1 At. von ihm mit 1 At. Stickstoff, so entsteht Stickstoffoxydul (NO+N).

Der Schwefel bildet nur ein Oxyd, die schweflige Säure (SO^2), welche bei der Verbrennung des ersteren entsteht. 1 At. dieses Radikals bildet mit 1 At. Sauerstoff Schwefelsäure, 2 At. bilden mit 1 At. Sauerstoff Unterschwefelsäure; 1 At. bildet mit 1 At. Schwefel unterschweflige Säure, mit 2 At. (1 Aeq.) Chlor oder Jod Chlor- oder Jodschwefelsäure, mit 2 At. Stickstoffoxyd Nitroschwefelsäure. Bezeichnet man SO^2 als Radikal durch R, so drücken folgende Formeln die Constitution der genannten Körper nach dieser Ansicht aus:

R = Schweflige Säure
$R+O$ = Schwefelsäure
$2R+O$ = Unterschwefelsäure
$R+S$ = Unterschweflige Säure
$R+Cl^2$ = Chlorschwefelsäure
$R+J^2$ = Jodschwefelsäure
$R+N^2O^2$ = Nitroschwefelsäure.

In ähnlicher Art hat Persoz alle bekannten chemischen Verbindungen nach ihren Radikalen geordnet, und zugleich der Volumtheorie eine gröfsere Ausdehnung zu geben gesucht, in sofern er die Zusammensetzung aller Verbindungen in Gasform darstellt, und die Ursache des einfachen Verbindungsverhältnisses der Gase aus der Existenz von Gruppen von Atomen, welche er Moleküle nennt (ein zuerst von Ampère in diesem Sinne gebrauchter Ausdruck), ableitet. Das von ihm aufgestellte Gesetz, welches lehrt, dafs sich zwei Körper immer nur in einem Verhältnifs mit einander verbinden, hebt das der multiplen Proportionen auf, in der Bedeutung nämlich, wie wir es früher dargestellt haben.

kung neuer Wahrheiten auf dem Wege des Versuches scheinen sie bis jetzt noch nicht geführt zu haben.

Die Theorie der Wasserstoffsäuren. Constitution der Sauerstoffsalze nach Davy.

In viel höherem Grade als die obenerwähnten Ansichten ist eine von dem berühmten H. Davy zuerst aufgestellte Hypothese über die Constitution der Sauerstoffsäuren und ihrer Salze wichtig, insbesondere weil sie in neuester Zeit von Liebig wiederum zur Sprache gebracht wurde.

Wir haben Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren; jene sind Verbindungen eines einfachen oder zusammengesetzten Radikals mit Sauerstoff, diese sind Verbindungen eines Salzbilders mit Wasserstoff. In jenen ist der Sauerstoff, in diesen der Salzbilder der elektronegative Bestandtheil. Beide Körperklassen, in ihrer äuſseren Erscheinung einander sehr nahe stehend, sind von ganz abweichender chemischer Natur.

Kommen sie mit einem basischen (elektropositiven) Oxyde in Berührung, so entsteht ein Salz. Aus der Sauerstoffsäure entsteht ein Sauerstoffsalz, aus der Wasserstoffsäure ein Haloidsalz zugleich neben Wasser. Beide Klassen von Verbindungen sind in ihren Eigenschaften höchst ähnlich, aber ihre chemische Natur stellen wir uns ganz verschieden vor.

Wir haben diesen merkwürdigen Widerspruch schon früher beleuchtet, und den nicht gelungenen Versuch von Boullay und Bonsdorf, ihn zu heben, erwähnt. Von einer ganz anderen Seite her ist diese Ausgleichung von H. Davy auf eine höchst scharfsinnige Weise versucht worden.

Davy ging von der Behauptung aus: es giebt keine Sauerstoffsäuren, welche, wie man sieht, einen merkwürdigen Contrast mit der von Lavoisier aufgestellten bildet, wonach alle Säuren Sauerstoffsäuren sein sollten. Wenn man in der That die verschiedenen Sauerstoffsäuren durchgeht, so

schweflige Säure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Jodsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure u. s. w. Nach Davy sind nun diese wasserfreien Säuren durchaus keine Säuren; die wasserfreie Schwefelsäure zeigt nicht die Eigenschaften einer Säure. Bringt man diese sogenannten wasserfreien Säuren bei gewöhnlicher Temperatur mit wasserfreien Basen in Berührung, so gehen sie keine Verbindung ein (mit Ausnahme der gasförmigen, wie Kohlensäure und schweflige Säure, welche sich mit dem gleichfalls gasförmigen Ammoniak direkt verbinden). Entweder ist dazu Wasser oder eine höhere Temperatur erforderlich.

Die wahren Säuren im freien Zustande sind nach Davy die Säurehydrate. Allein er betrachtete ihre Constitution ganz anders, als wir es gewohnt sind. Während wir in dem aus 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Wasser bestehenden Hydrate eine wirkliche Verbindung von wasserfreier Säure und Wasser ($\dot{H}\dddot{S}$) erblicken, sieht Davy darin nichts als die wasserfreie Schwefelsäure, wie sie die Fähigkeit, Salze zu bilden, besitzt, indem er sich nämlich vorstellt, sie enthalte das Wasser nicht als solches, sondern sie bestehe aus Wasserstoff, verbunden mit einem Oxyde des Schwefels, welches 1 At. Schwefel und 4 At. Sauerstoff enthält, sie sei mithin $= SO^4 + H^2$. Die Schwefelsäure wäre folglich die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radikals, und wenn sie 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure bei Zersetzungen austreibt, so tritt SO^4 an die Stelle von 2 At. (1 Aeq.) Chlor.

Trifft nun eine solche Säure mit einem basischen Metalloxyd zusammen, so wird nach Davy das Aequivalent des Wasserstoffs durch 1 Aeq. Metall ersetzt, indem sich jener mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser verbindet; es findet also genau das Nämliche statt, was wir allgemein bei der Bildung eines Haloidsalzes annehmen. Davy's Hypothese macht mithin alle Salze zu Haloidsalzen, d. h. zu Verbindungen von Metallen mit gewissen Radikalen, sowie sie alle Säuren für Wasserstoffsäuren erklärt, d. h. für Verbindungen von Was-

serstoff mit diesen Radikalen. Auf solche Art vernichtet sie jene Scheidewand zwischen den beiden Klassen der Säuren und denen der Salze.

Verbindet sich eine wirklich wasserfreie Säure in höherer Temperatur mit einer Basis, so mufs nach dieser Theorie die letztere reducirt werden; ihr Sauerstoff tritt an die Säure und bildet das Radikal der Wasserstoffsäure, welches sich nun mit dem reducirten Metall verbindet. Schmilzt man z. B. Kieselsäure mit Kali zusammen, so ist der Prozefs folgender: $Si + O^3 + K + O = Si O^4 + K$. Nach Davy ist also im kieselsauren Kali sowie in jedem anderen Kalisalze ebenso wenig Kali enthalten als im Chlorkalium.

Davy wurde auf diese Theorie insbesondere durch das Verhalten des chlor- und jodsauren Kalis in der Hitze geführt. Diese Salze verwandeln sich dabei bekanntlich unter Entbindung von Sauerstoffgas in Chlorkalium und Jodkalium, ohne dafs ihre Neutralität sich ändert, woraus er den Schlufs zog, dafs das Kalium vor wie nach dem Erhitzen darin als Kalium enthalten sein müsse. Chlorsaures Kali, nach der gewöhnlichen Ansicht $= KO + Cl^2O^5$, stellte er sich als $Cl^2O^6 + K$ vor, bei dessen Umwandlung in Chlorkalium weiter nichts geschieht, als dafs aus dem Radikal der Säure 6 At. Sauerstoff austreten, das zusammengesetzte Radikal zu einem einfachen wird. Chlorsäure, im wasserfreien Zustande, ist demgemäfs $= Cl^2O^6 + H^2$, d. h. der Körper, welchen wir gewöhnlich als Chlorsäurehydrat $Cl^2O^5 + H^2O$ betrachten.

Jenes aus Chlor und Sauerstoff zusammengesetzte Radikal kann aber den letzten in verschiedenen Proportionen, zu 2, 4, 6 und 8 At., enthalten, und bildet dann die verschiedenen Radikale der Säuren des Chlors, gleichwie das Chlor allein das Radikal der Chlorwasserstoffsäure ist, wie folgende Reihe zeigt:

$Cl^2 + H^2$	=	Chlorwasserstoffsäure	
$Cl^2O^2 + H^2$	=	Unterchlorige Säure	$(Cl^2O + H^2O)$
$Cl^2O^4 + H^2$	=	Chlorige Säure	$(Cl^2O^3 + H^2O)$
$Cl^2O^6 + H^2$	=	Chlorsäure	$(Cl^2O^5 + H^2O)$
$Cl^2O^8 + H^2$	=	Ueberchlorsäure	$(Cl^2O^7 + H^2O)$

So haben wir beim Schwefel:

$S^2O^3 + H^2$ = Unterschweflige Säure ($S^2O^2 + H^2O$)
$S^2O^6 + H^2$ = Unterschwefelsäure ($S^2O^5 + H^2O$)
$N^2O^2 \cdot SO^3 + H^2$ = Nitroschwefels. ($N^2O^2 \cdot SO^2 + H^2O$)
$S^2Cy^2 + H^2$ = Schwefelcyanwasserstoffsäure
$S^3C + H^2$ = Kohlenschwefelwasserstoffsäure
($CS^2 + H^2S$)

Dulong versuchte diese Theorie auf die Oxalsäure anzuwenden. Nach der gewöhnlichen Ansicht ist die wasserfreie Oxalsäure C^2O^3 unbekannt. Wir kennen aber ein Hydrat derselben $C^2O^3 + H^2O$, und dies betrachtete er als die wasserfreie Säure, nämlich als eine Verbindung von Wasserstoff mit Kohlensäure $2CO^2 + H^2$, die oxalsauren Salze folglich als Verbindungen von Kohlensäure mit Metallen; z. B. neutrales oxalsaures Kali als $2CO^2 + K$, oxalsaures Silberoxyd als $2CO^2 + Ag$, was in diesem Fall seine Zersetzung in der Hitze in Kohlensäure und Silber ganz einfach erklärt.

Der gröfste Vorzug, den diese Theorie vor der gewöhnlichen besitzt, ist die Gleichförmigkeit in der Constitution aller Säuren und Salze. Eine Säure ist die Verbindung eines Radikals mit Wasserstoff; ein neutrales Salz entsteht, indem der Wasserstoff durch ein Aequivalent eines Metalls ersetzt wird. Danach ist die Sättigungscapacität einer Säure ganz unabhängig von ihrem etwanigen Sauerstoffgehalt, sondern allein von der Quantität des Wasserstoffs. Bleibt dieser sich gleich, so bleibt es auch die Sättigungscapacität, welche Veränderung auch das Radikal erleide.

Liebig wurde zur Annahme der Theorie von Davy besonders durch das Verhalten der organischen Säuren veranlafst, bei welchen er gefunden hatte, dafs viele, gleich der Phosphor- und Arseniksäure, mehr als 1 At. einer Basis ($\dot{R}$) sättigen, und dafs häufig das Radikal eine Veränderung erleidet, ohne dafs die Sättigungscapacität sich ändert. Dies schien sich nach der gewöhnlichen Ansicht nicht gut erklären zu lassen.

Stellen wir uns die gewöhnlichen Säuren als Hydrate vor,

so denken wir uns, dafs, je nachdem sie ein-, zwei- oder dreibasisch sind, sie 1, 2 oder 3 At. Wasser enthalten, welches durch Basen ganz oder theilweise ersetzt wird. Nun ist es eine bekannte Thatsache, dafs unter allen Basen das Silberoxyd vorzugsweise die Fähigkeit besitzt, dieses Wasser ganz zu ersetzen, und dafs es darin die Alkalien, obwohl diese viel stärkere Basen sind, bei weitem übertrifft. Dieser merkwürdige Umstand läfst sich nach Davy's Hypothese von der Constitution der Salze sehr leicht einsehen, ja er ist selbst eine nothwendige Folge. Sind nämlich die Säuren nicht Verbindungen von dem, was wir wasserfreie Säuren nennen, mit Wasser, enthalten sie dieses Wasser nicht als solches, sondern gehört sein Sauerstoff dem Radikal an, mit welchem der Wasserstoff verbunden ist, kurz, sind sie Wasserstoffsäuren wie die Schwefelsäure $SO^4 + H^2$, so mufs das Silberoxyd, da es den Sauerstoff aufserordentlich viel schwächer festhält, als dies bei den Alkalien der Fall ist, auch am leichtesten reducirt werden; das Silber wird an die Stelle des Wasserstoffs treten, während der Sauerstoff sich in Verbindung mit letzterem ausscheidet. Nach dieser Ansicht wird also bei der Sättigung von Säure und Basis das Wasser gebildet, nach der gewöhnlichen ist es das Hydratwasser der Säure, welches sich blos abscheidet.

Hiernach ist die Definition von ein-, zwei- und dreibasischen Säuren folgende: Es sind Verbindungen gewisser Radikale mit 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff, welcher ganz oder theilweise durch Metalle ersetzt wird.

Wählen wir einige Beispiele. Als wasserfreie Essigsäure betrachten wir die Verbindung $C^4H^6O^3$; allein dies ist nichts als eine Hypothese, denn wir kennen diesen Körper für sich bestehend gar nicht, nur in den wasserfreien essigsauren Salzen nehmen wir ihn in Verbindung mit 1 At. Metalloxyd (RO) an, z. B. essigsaures Silberoxyd $= AgO + C^4H^6O^3$. Die Essigsäure, welche wir als solche kennen, ist $= C^4H^8O^4$, worin wir eine Verbindung von wasserfreier Säure und Wasser, ein Hydrat, $= C^4H^6O^3 + H^2O$, erblicken, dessen Wasseratom gleichfalls die Stelle einer Basis annimmt, und im Silbersalze durch 1 At. Silberoxyd ersetzt wird.

Nach Davy's Theorie ist aber nicht $C^4H^6O^3$, sondern $C^4H^8O^4$ die wasserfreie Essigsäure, und zwar eine Wasserstoffsäure, eine Verbindung von 2 At. (1 Aeq.) Wasserstoff mit $C^4H^6O^4 = C^4H^6O^4 + H^2$, so dafs die Rolle des Wasserstoffs eine doppelte ist; $\frac{3}{4}$ befinden sich im Radikal derselben, und $\frac{1}{4}$ ist mit diesem Radikal verbunden. Kommt nun Silberoxyd, AgO, hinzu, so wird es reducirt, 1 At. (1 Aeq.) Silber tritt an die Stelle der 2 At. (=1 Aeq.) Wasserstoff, und es entsteht $C^4H^6O^4 + Ag$, während 1 At. Wasser gebildet und abgeschieden wird. Wir haben also:

a) $C^4H^6O^4 + H^2$ = Wasserfreie Essigsäure
b) $C^4H^6O^4 + H^2 \cdot 2aq.$ = Essigsäurehydrat (von 1,079 spec. Gew.)
c) $C^4H^6O^4 + Ag$ = Essigsaures Silberoxyd
d) $C^4H^6O^4 + Na \cdot 6aq.$ = Kryst. essigs. Natron,

während die Constitution dieser Körper nach der gewöhnlichen Ansicht folgende ist:

a) $C^4H^6O^3 \cdot aq.$ = Essigsäurehydrat mit 1 At. W.
b) $C^4H^6O^3 \cdot 3aq.$ = desgl. mit 3 At. Wasser
c) $C^4H^6O^3 + AgO$ = Essigsaures Silberoxyd
d) $C^4H^6O^3 + Na \cdot 6aq.$ = Kryst. essigs. Natron.

So ist ferner:

$N^2C^2O^2 + H^2$ = Cyansäure (nach der gewöhnlichen Ansicht $= N^2C^2O + H^2O$, d. h. Cyansäurehydrat)
$N^2C^2O^2 + Ag$ = Cyansaures Silberoxyd
$N^2C^2O^2 + K$ = Cyansaures Kali.

$2N^2C^2O^2 + 2H^2$ = Knallsäure (gewöhnl. $2N^2C^2O + 2H^2O$, Knallsäurehydrat)
$2N^2C^2O^2 + 2Ag$ = Knallsaures Silberoxyd
$2N^2C^2O^2 + 2K$ = Wasserfreies knallsaures Kali.

$3N^2C^2O^2 + 3H^2$ = Cyanursäure (gewöhnl. $3N^2C^2O + 3H^2O$, Cyanursäurehydrat)
$3N^2C^2O^2 + 3Ag$ = Cyanursaures Silberoxyd
$3N^2C^2O^2 + \left\{\begin{matrix}2K \\ H^2\end{matrix}\right.$ = Neutrales cyanursaures Kali (gewöhnlich $3N^2C^2O + \left\{\begin{matrix}2KO \\ H^2O\end{matrix}\right.$).

In dem Atom der beiden letzgenannten Säuren ist das Radikal der Cyansäure in der doppelten und dreifachen Menge vorhanden, und ebenso der Wasserstoff.

In einem ähnlichen Verhältnisse, was die Menge des Wasserstoffs betrifft, stehen nach Liebig Mekon-, Komen- und Benzmekonsäure (vergl. S. 281.). Es ist nämlich:

$C^{10}H^6O^6 + H^2$ = Brenzmekonsäure (gewöhnlich $C^{10}H^6O^5 + H^2O$)

$C^{12}H^4O^{10} + 2H^2$ = Komensäure ($C^{12}H^4O^8 + 2H^2O$)

$C^{14}H^2O^{14} + 3H^2$ = Mekonsäure ($C^{12}H^2O^{11} + 3H^2O$)

Hier ist aber das Radikal nicht dasselbe.

Ferner ist:

$C^7H^4O^5 + H^2$ = Ellagallussäure ($C^7H^4O^4 + H^2O$)

$C^7H^2O^5 + 2H^2$ = Gallussäure ($C^7H^2O^3 + 2H^2O$)

$C^8H^8O^{12} + 2H^2$ = Weinsteinsäure ($C^8H^8O^{10} + 2H^2O$)

$C^{12}H^{10}O^{14} + 3H^2$ = Citronensäure ($C^{12}H^{10}O^{11} + 3H^2O$)

$C^{18}H^{10}O^{12} + 3H^2$ = Gerbsäure ($C^{18}H^{10}O^9 + 3H^2O$)

u. s. w.

Davy's Ansicht, auf die Phosphorsäure angewandt, führt, wenn man mit Graham den Unterschied ihrer drei Modifikationen nicht in einer Isomerie, wie dies Berzelius annimmt, sondern in ihrer Verbindung mit 1, 2 oder 3 At. basischen Wassers sieht, zu folgender Constitution:

Die gewöhnliche Phosphorsäure, $P^2O^5 + 3H^2O$, ist $= P^2O^8 + 3H^2$. In ihren Salzen sind diese 3 Aeq. Wasserstoff ganz oder theilweise durch Aequivalente von Metall ersetzt, z. B. ist das Natronsalz mit 3 At. Natron: $3NaO + P^2O^5 \cdot 24$ aq. $= P^2O^8 + 3Na \cdot 24$ aq.; das gewöhnliche mit 2 At. Natron und 1 At. basischem Wasser, $(2NaO, H^2O) + P^2O^5 \cdot 24$ aq. $= P^2O^8 + \left\{\begin{matrix} 2Na \\ H^2 \end{matrix}\right. \cdot 24$ aq. So ist die Pyrophosphorsäure: $P^2O^5 + 2H^2O = P^2O^7 + 2H^2$, und die Metaphosphorsäure: $P^2O^5 + H^2O = P^2O^6 + H^2$. Die drei Phosphorsäuren, durch die Beschaffenheit ihres Radikals und die Menge des Wasserstoffs verschieden, stehen also zu einander in dem Verhältnifs wie Mekonsäure, Komensäure und Brenzmekonsäure.

Die Davysche Theorie der Wasserstoffsäuren, welche die Constitution der Säuren und der Salze in eine so schöne

die Schwefelsäure das Radikal SO^4, für die schweflige Säure SO^3, für die unterschweflige Säure S^2O^3, für die Salpetersäure N^2O^6, für die salpetrige Säure N^2O^4, für die Kohlensäure CO^3, für die Chlorsäure Cl^2O^6 anzunehmen u. s. w. Ebenso bei den organischen Säuren. Natürlich sind diese Radikale ebenso hypothetisch, wie manche wasserfreie Sauerstoffsäuren der herrschenden Theorie, und es ist sehr zu bezweifeln, daſs das Radikal der schwefligen Säure, nämlich SO^3 derselbe Körper sei, den wir als wasserfreie Schwefelsäure kennen, obwohl er die Zusammensetzung desselben besitzt. Diesen Radikalen hat man angefangen, Namen zu geben, die sich auf an endigen. So heiſst SO^4 Sulfan, N^2O^6 Nitran, und demgemäſs ist der systematische Name der Schwefelsäure, $SO^4 + H^2$, Wasserstoffsulfanid, des schwefelsauren Kalis, $SO^4 + K$, Kaliumsulfanid u. s. w.

Nach dieser Theorie erklärt sich mancher Vorgang einfacher als nach der gewöhnlichen. Wenn z. B. Zink in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, so sagen wir, der Wasserstoff werde durch Zink ersetzt, und trete in Folge dessen frei auf. Wird es aber in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, so sagen wir, der Wasserstoff komme aus dem Wasser, dessen Sauerstoff das Zink oxydire. Nach Davy's Theorie ist aber der Vorgang auch hier derselbe; der Wasserstoff stammt aus der Säure, und seine Stelle nimmt das Zink ein, wie folgende Formel zeigt:

$$\left.\begin{matrix} SO^4 + H^2 \\ Zn \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} SO^4 + Zn \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

Wasserstoffsulfanid (Schwefelsäurehydrat) und Zink geben Zinksulfanid und Wasserstoff, genau so, wie Wasserstoffchlorid und Zink Zinkchlorid und Wasserstoff liefern, wie alle Chemiker annehmen.

Kopp und Schröder haben zu zeigen gesucht, daſs die Betrachtung des Atomvolums der Salze diese Theorie wahrscheinlicher mache als die gewöhnliche. Diese Stütze ist in-

Wasser (Dichtigkeit, Siedepunkt) einen stärkeren Beweis für die Richtigkeit der Theorie zu finden geglaubt.

Trotz aller dieser Vorzüge, welche die Theorie der Wasserstoffsäuren, die richtiger die Theorie der binären Salze heifsen würde, darbietet, dürfen wir auch ihre Mängel nicht verkennen, denn in der That lassen sich mehrere Einwürfe gegen sie erheben.

Berzelius bemerkt, dafs wir noch keinen isolirten sauerstoffhaltigen Salzbilder besitzen, wie jene Theorie deren eine sehr grofse Zahl annehmen mufs. Noch niemals hat man aus wasserfreier Schwefelsäure und einem Metall ein schwefligsaures Salz, oder aus Kohlensäure und einem Metall ein oxalsaures Salz erhalten.

Es sprechen ferner gegen diese Theorie die Verbindungen der Alkalien mit solchen Metalloxyden, die sonst Basen, wiewohl schwächere, hier aber Säuren sind, wie Eisenoxyd, Zinnoxyd, Goldoxyd u. s. w. Die Verbindung von Eisenoxyd und Natron, $NaO + Fe^2O^3$, welche ein gewöhnliches Sauerstoffsalz ist, mufs nach Davy's Theorie als $Na + Fe^2O^4$ betrachtet werden, so dafs man anzunehmen genöthigt ist, das Eisenoxyd habe mehr Verwandtschaft zu 1 At. Sauerstoff als das Natrium, was wenig wahrscheinlich ist. Im Goldoxyd-Kali, $KO + Au^2O^3$, ist nach jener Theorie der Sauerstoff ganz mit dem Gold verbunden, $K + Au^2O^4$, während Niemand zweifeln wird, dafs das Gold eine unendlich geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat als das Kalium. Und doch soll hier Goldoxyd das Kali reduciren.

Es giebt wasserfreie Verbindungen von neutralen Sauerstoffsalzen mit 1, 2 und mehr Atomen Säure. Dahin gehört das zweifach und dreifach chromsaure Kali, $\dot{K}\dddot{Cr}^2$ und $\dot{K}\dddot{Cr}^3$; auch saure schwefelsaure Salze dieser Art, wie $\dot{Na}\dddot{S}^2$, existiren; das zweifach und dreifach jodsaure Kali, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}^2$ und $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}^3$, der wasserfreie Borax, $\dot{Na}\dddot{B}^2$. Alle diese Körper, welche nach

der gewöhnlichen Ansicht ganz einfach Verbindungen neutraler Salze mit der Säure und analog den sauren Haloidsalzen sind, sind es nicht mehr nach der Theorie Davy's. Denn während nach dieser die letzteren eine sehr einfache Constitution haben, gleichsam Wasserstoffsäuren sind, in denen nur ein Theil des Wasserstoffs durch eine äquivalente Menge von einem Metall ersetzt ist, so müssen jene als Verbindungen eines Salzes mit Substanzen angesehen werden, die wir gewöhnlich wasserfreie Säuren nennen, die aber nach dieser Theorie gerade keine Säuren sind. So wäre saures Fluorkalium:

$$\left\{ \begin{array}{l} Fl^2 + K \\ Fl^2 + H^2 \end{array} \right\}$$

dagegen saures chromsaures Kali:

$$\left\{ \begin{array}{l} CrO^4 + K \\ CrO^3 \end{array} \right\} \text{ oder } \left\{ \begin{array}{l} CrO^4 + K \\ 2\,CrO^3 \end{array} \right\}$$

denn nach Analogie von $Cl^2 + Sn$, $2\,Cl^2 + Sn$ müfste man haben:

$$CrO^4 + K,\ 2\,CrO^4 + K,\ 3\,CrO^4 + K \text{ u. s. w.}$$

Solche Verbindungen existiren aber nicht.

Die grofse Zahl von hypothetischen Radikalen, zu deren Annahme Davy's Theorie nöthigt, kann zwar nicht als ein entscheidender Grund gegen ihre Wahrscheinlichkeit betrachtet werden, da wir bei den organischen Verbindungen die Existenz von Radikalen überhaupt annehmen müssen. Etwas Anderes ist es aber für die unorganischen Verbindungen, bei denen solche Körper, wie N^2O^6, SO^4, Cl^2O^6 u. s. w., trotz der zahlreichen Arbeiten der Chemiker bis jetzt unentdeckt geblieben sind, woran nicht ihre leichte Zersetzbarkeit, wie die der organischen Radikale, Schuld sein kann, weil sie nur aus zwei Elementen bestehen, und die Verwandtschaft der letzteren mit zunehmender Sauerstoffmenge sich vergröfsert, wie die Mehrzahl der Erfahrungen beweist.

Wenn die Anhänger von Davy's Theorie behaupten, Körper, wie wasserfreie Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, Jodsäure, Chromsäure, Wolframsäure u. s. w., seien keine Säuren, sondern werden es erst bei Gegenwart von Wasser oder von basischen Metalloxyden in höherer Temperatur durch Reduktion derselben, so läfst sich mit allem Grund fragen, wie sich denn sonst der Charakter

einer Säure offenbaren könne, wenn nicht bei ihrer Wechselwirkung mit anderen Stoffen, wozu der flüssige Zustand nöthig ist.

Endlich läfst sich noch anführen, dafs diese Theorie, indem sie die Analogie zwischen Haloid- und Sauerstoffsalzen herstellt, die mindestens ebenso grofse zwischen den letzteren und den Schwefelsalzen vernichtet. Versucht sie aber, auch diese Klasse nach Art der Sauerstoffsalze zu betrachten, so mufs sie darin Verbindungen von Metallen mit Supersulfureten sehen, deren entsprechende Wasserstoffverbindungen nichts Analoges haben. So wäre Kaliumsulfhydrat, $KS + H^2S = H^2S^2 + K$; Kaliumsulfantimoniat, $KS + Sb^2S^5 = Sb^2S^6 + K$, und die entsprechende Wasserstoffverbindung $= Sb^2S^6 + H^2$, was eine Verbindung von zwei Sulfiden, Sb^2S^5 und H^2S, sein würde.

Gründe für und wider beide Hypothesen sind also in jedem Fall vorhanden; ehe indessen noch anderweitige aus der Erfahrung geschöpfte entscheidende Beweise hinzukommen, dürfte es nicht rathsam sein, die gewöhnliche Ansicht zu verlassen.

Die Constitution organischer Verbindungen.

Es wurde schon früher auf den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Verbindungen aufmerksam gemacht (S. 63.), und die so sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der Elemente der ersteren, durch ihre Verbindung in den mannigfaltigsten Verhältnissen jene zahlreichen Körper zu erzeugen, hervorgehoben.

Vergleicht man diejenigen organischen Verbindungen, deren Atomgewicht bekannt ist, so findet es sich, dafs, je geringer die Anzahl der einfachen Atome in dem zusammengesetzten, um so gröfser die Annäherung der organischen Verbindungen an die unorganischen in ihren Eigenschaften sich darstellt. Darum stehen solche, wie die Oxalsäure, Essigsäure, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, welche sich durch Zersetzung organischer Körper bilden, gleichsam an der Grenze, und der successive Uebergang einer organischen Verbindung in unorganische bei der trockenen Destillation hält mit der

immer einfacher werdenden Natur der Destillationsprodukte gleichen Schritt.

Ohne sich eine Vorstellung über die innere Constitution organischer Körper zu machen, ist ein Fortschritt in diesem ausgedehnten Felde der Chemie nicht denkbar. War aber schon die Constitution der viel einfacheren unorganischen Verbindungen rein hypothetisch und deswegen mehrfacher Auslegung fähig, um wieviel mehr mufs dies nicht bei organischen Verbindungen eintreffen. Denn wiewohl ihre Bildung und Zersetzung oft von selbst ihre Constitution anzudeuten scheint, so ist ihre Entstehung doch oft so mannigfach, ihre Zersezzungsprodukte sind nach Temperatur und Beschaffenheit eines hinzugebrachten Körpers so zahlreich, dafs die Constitution einer einzelnen Verbindung oft durch 6 oder 8 Formeln ausgedrückt werden kann. Deswegen sind auch über die Constitution organischer Verbindungen die verschiedenartigsten Ansichten von den Chemikern aufgestellt und vertheidigt worden, wie die Diskussionen über die Natur des Alkohols, Aethers, der Pflanzenbasen u. s. w. hinreichend beweisen.

Berzelius, dessen Ansichten auch hier dem Anfänger auf die lichtvollste Weise in diesem schwierigen Gebiet der Chemie zum Führer dienen, stellt an die Spitze aller Betrachtungen über die Constitution organischer Körper den Satz: Die Verbindungsgesetze der Elemente in der unorganischen Natur müssen auch für organische Verbindungen den Leitfaden abgeben. Sie sind in beiden Fällen im Wesentlichen dieselben.

Nun finden wir, dafs die organischen Verbindungen, wenn sie sich unter einander, oder mit unorganischen vereinigen, entweder als Basen oder als Säuren auftreten, wenn auch dieser Charakter bei den einzelnen wechselt, oder in den verschiedensten Graden der Stärke, bis zum Unmerklichen herab, sich äufsern kann. Da die Mehrzahl von ihnen Sauerstoff enthält, so können wir sie demnach als Oxyde betrachten, welche gleich den unorganischen elektropositiv oder elektronegativ sind. Das, was in ihnen mit dem Sauerstoff verbunden ist, oder was man das Radikal zu nennen pflegt, ist aber dann ein zusammengesetzter Körper, aus Kohlenstoff und

Wasserstoff, oder aus diesen und Stickstoff bestehend. Das Radikal ist also gleichsam ein einfacher Körper, der sich wie ein Metall oder ein Metalloid mit dem Sauerstoff verbindet, und oft mehrere Oxydationsstufen liefert.

Wir sehen uns also zu der Ansicht geführt, dafs die Elemente der organischen Körper unter einander zu näheren Bestandtheilen verbunden sind, und diese sind ihre Radikale. Dafs in dem Vorhandensein dieser Radikale das Geheimnifs der Bildungsweise organischer Verbindungen gröfstentheils liege, hat man in neuerer Zeit eingesehen, und wir haben schon früher (S. 63.) darauf aufmerksam gemacht.

Es fragt sich nun, wie wird man zu der Kenntnifs dieser Radikale geleitet, und wie scheidet man sie aus ihren Verbindungen ab?

Wenn aus einer organischen Verbindung durch Behandlung mit anderen Körpern eine Reihe von Produkten hervorgeht, in denen die Natur und Anzahl gewisser Atome verschieden ist, während sich in allen diesen Produkten eine gewisse Gruppe von elementaren Atomen wiederfindet, so ist diese ihr gemeinschaftliches Radikal, und der Wechsel der Bestandtheile trifft entweder die elektropositiven oder die elektronegativen. Sowie das Kalium im Kali, Schwefelkalium, Chlorkalium, Cyankalium das elektropositive Radikal ist, weil der im Kali mit ihm verbundene Sauerstoff durch Aequivalente oder deren Multiplen von Schwefel, Chlor u. s. w. ersetzt werden kann, so wird auch, wenn in einer organischen Verbindung eine ähnliche Ersetzung von Sauerstoff durch jene elektronegativen Elemente sich verfolgen läfst, das, was mit dem Sauerstoff verbunden war, als das Radikal dieses organischen Oxyds anzusehen sein. Erläutern wir dies an einigen Beispielen.

Der Aether besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Haben wir Grund, ihn überhaupt als ein Oxyd anzusehen, so mufs sein Radikal ein aus 4 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff bestehender Körper sein. Der Aether ist alsdann $C^4H^{10}+O$. Nun kennt man in der That eine Reihe von Körpern, welche, aus dem Aether oder Aetherverbindungen entstanden, dieselbe Gruppe elementarer Atome, C^4H^{10}, gleichfalls enthalten, statt des Sauer-

dungen ist der Körper C^4H^{10} enthalten, der daher als ihr Radikal betrachtet wird, und den Namen Aethyl erhalten hat. Wir haben ein Oxyd, eine Chlor-, Jod-, Brom-, Cyanverbindung und mehrere Schwefelungsstufen von ihm, kurz er verhält sich wie ein Metall, z. B. wie Kalium, und die Zusammensetzung der entsprechenden Verbindungen des einfachen Radikals Kalium und des zusammengesetzten Radikals Aethyl wird daher eine ganz analoge sein, wie folgende Uebersicht darthut:

K	= Kalium	C^4H^{10} = Ae	= Aethyl
$K + O$	= Kaliumoxyd (Kali)	$Ae + O$	= Aethyloxyd (Aether)
$K + S$	= Einfach Schwefelkalium	$Ae + S$	= Einfach Schwefeläthyl
$K + S^2$	= Zweifach Schwefelkalium	$Ae + S^2$	= Zweif. Schwefeläthyl
$K + Cl^2$	= Chlorkalium	$Ae + Cl^2$	= Aethylchlorür
$K + J^2$	= Jodkalium	$Ae + J^2$	= Aethyljodür
$K + Br^2$	= Bromkalium	$Ae + Br^2$	= Aethylbromür
$K + Cy^2$	= Cyankalium	$Ae + Cy^2$	= Aethylcyanür.

Das Aethyl ist also ein elektropositives Radikal. Deswegen kann es aber auch durch das stärker elektropositive Kalium ersetzt werden. Behandelt man Aethyloxyd mit Kalium, so entsteht in der That Kaliumoxyd, und das Aethyl wird frei, wiewohl nicht ohne Zersetzung.

Die Analogie zwischen Aethyl und Kalium setzt sich in den Verbindungen ihrer Oxyde mit Sauerstoffsäuren, und denen ihrer Schwefelverbindungen mit Sulfiden fort. So ist:

$\dot{K}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}\dddot{S}$ = Zweifach schwefelsaures Kali

$\dot{Ae}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}\dddot{S}$ = Zweifach schwefelsaures Aethyloxyd (Aetherschwefelsäure)

$\dot{K}\dddot{S} + \dot{Cu}\dddot{S}$ = Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali

$\dot{Ae}\dddot{S} + \dot{Cu}\dddot{S}$ = Aetherschwefelsaures Kupferoxyd

$\dot{K} + N^2O^3$ = Salpetrigsaures Kali

$\dot{Ae} + N^2O^3$ = Salpetrigsaures Aethyloxyd (Salpeteräther)

$\dot{K} + C^2O^3$ = Oxalsaures Kali

$\dot{Ae} + C^2O^3$ = Oxalsaures Aethyloxyd (Oxaläther)

$\dot{K}\dddot{C} + \dot{\bar{H}}\dddot{C}$ = Zweifach oxalsaures Kali

$\dot{Ae}\dddot{C} + \dot{\bar{H}}\dddot{C}$ = Zweifach oxalsaures Aethyloxyd (Aetheroxalsäure)

$KS + \bar{H}S$ = Kaliumsulfhydrat

$AeS + \bar{H}S$ = Aethylsulfhydrat (Mercaptan).

Diese Beispiele lehren, wie man die Constitution organischer Verbindungen ganz nach Analogie von unorganischen betrachten kann.

Gleichwie das Aethyl ein elektropositives Radikal ist, so ist das Acetyl, C^4H^6, welches Aethyl *minus* 2 Aeq. (4 At.) Wasserstoff ist, ein elektronegatives, ein säurebildendes Radikal. Wir kennen von ihm drei verschiedene Oxydationsstufen, mit 1, 2 und 3 At. Sauerstoff, von denen die höchste den sauren Charakter am meisten besitzt. Alle sind für sich indessen nur im wasserhaltigen Zustande als Hydrate bekannt.

C^4H^6 = Acetyl

$C^4H^6 \cdot O + H^2O$ = Acetyloxydhydrat (Aldehyd)

$C^4H^6 \cdot O^2 + H^2O$ = Acetylige Säure (Aldehydsäure)

$C^4H^6 \cdot O^3 + H^2O$ = Acetylsäure (Essigsäure).

Das Acetyloxyd müfste, da es eine Säure ist, richtiger unteracetylige Säure heifsen. Es verbindet sich z. B. mit Ammoniak zu einem krystallisirenden Salze, unteracetyligsaures Ammoniak (Aldehyd-Ammoniak) $= N^2H^6 + C^4H^6O + H^2O$, oder, nach Analogie des acetylsauren Salzes, $N^2H^8 \cdot O + C^4H^6O$. Die Verbindung von Acetyloxydhydrat und Aethyloxyd heifst Acetal; sie ist unteracetyligsaures Aethyloxydhydrat, $C^4H^{10} \cdot O + C^4H^6O + H^2O$.

Die schönen Untersuchungen von Bunsen haben gezeigt, dafs jene bei der Destillation von essigsaurem Kali und arseniger Säure sich bildende Substanz, welche man Alkarsin

genannt hat, und welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Arsenik besteht, ein Glied einer ganzen Reihe von merkwürdigen Verbindungen ausmacht, in denen ein gemeinsames Radikal, $C^4H^{12}As^2$, enthalten ist, dessen Oxyd das Alkarsin ist, und dessen übrige Verbindungen nach dem Typus unorganischer gebildet sind.

$C^4H^{12}As^2$ = Kakodyl
$C^4H^{12}As^2 + O$ = Kakodyloxyd (Alkarsin)
$C^4H^{12}As^2 + O^x$ = Kakodylsäure (Alkargen)
$C^4H^{12}As^2 + S$ = Kakodylsulfür
$C^4H^{12}As^2 + Cl^2$ = Kakodylchlorür
$C^4H^{12}As^2 + Br^2$ = Kakodylbromür
$C^4H^{12}As^2 + J^2$ = Kalkodyljodür
$C^4H^{12}As^2 + Cy^2$ = Kakodylcyanür
$C^4H^{12}As^2 + Fl^2$ = Kakodylfluorür.

Liebig und Wöhler machten die Entdeckung, dafs, wenn man Bittermandelöl, welches $= C^{14}H^{12}O^2$ ist, der Wirkung des Sauerstoffs, Chlors, Broms u. s. w. aussetzt, von den 12 At. (6 Aeq.) Wasserstoff 2 At. (1 Aeq.) durch die Aequivalente jener Körper ersetzt werden, was diese Chemiker zu der Annahme führte, das Bittermandelöl sei eine Verbindung von Wasserstoff mit $C^{14}H^{10}O^2$. Die Benzoësäure, welche dadurch entsteht, dafs dieser Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff ersetzt ist, sei das Oxyd dieses Körpers u. s. w. Die Verbindung $C^{14}H^{10}O^2$, welche also das Radikal aller dieser Substanzen ist, hat den Namen Benzoyl erhalten, und sie war das erste evidente Beispiel von einem zusammengesetzten organischen Radikal; mit ihrer Entdeckung begann eine neue Epoche für die organische Chemie.

Wir haben von Gliedern dieser Reihe:

$C^{14}H^{10}O^2$ = Benzoyl
$C^{14}H^{10}O^2 \cdot O$ = Benzoylsäure (Wasserfreie Benzoësäure)
$C^{14}H^{10}O^2 \cdot O + H^2O$ = Benzoylsäurehydrat (Wasserhaltige Benzoësäure)
$C^{14}H^{10}O^2 \cdot S$ = Schwefelbenzoyl
$C^{14}H^{10}O^2 \cdot Cl^2$ = Chlorbenzoyl
$C^{14}H^{10}O^2 \cdot Br^2$ = Brombenzoyl

$C^{14}H^{10}O^2 \cdot H^2$ = Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl).

In der letzten Verbindung ist das Benzoyl der elektronegative, in den übrigen der elektropositive Bestandtheil.

Es ist klar, daſs nach der elektrochemischen Hypothese, welche in allen Verbindungen zwei elektrisch differente Bestandtheile fordert, das Benzoyl wiederum in solche zerfallen müsse, wobei die einfachste Ansicht die ist, es als das Oxyd von einem Kohlenwasserstoff $C^{14}H^{10}$ zu betrachten, so daſs seine rationelle Formel $C^{14}H^{10}+O^2$ sein würde. In der That giebt es noch ein anderes Radikal, gleichfalls ein Oxyd des nämlichen Kohlenwasserstoffs, aber mit 4 At. Sauerstoff verbunden, $C^{14}H^{10}+O^4$. Es ist dies das Salicyl, welches mit Sauerstoff, Chlor, Wasserstoff eine neue Reihe von Verbindungen bildet, die denen des Benzoyls ganz analog sind.

Wir begreifen nun die complicirte, man möchte sagen, organisirte Zusammensetzung organischer Verbindungen. Sie enthalten als nähere Bestandtheile zusammengesetzte Radikale. Diese sind aber wiederum selbst Verbindungen zusammengesetzter Radikale von einfacherer Natur, und diese bestehen endlich aus einfachen, elementaren, unorganischen Radikalen.

Allerdings giebt es einige Andeutungen, daſs ein ähnliches Verhältniſs bei unorganischen Verbindungen vorkommen könne. Das Mangan verbindet sich mit 2 At. Sauerstoff zu Mangansuperoxyd, einem Körper, welcher die Eigenschaften des Metalls gleichsam wiederholt, seinen Glanz und seine Leitungsfähigkeit für Elektricität besitzt, und sich mit Sauerstoff in 2 Verhältnissen zu Mangansäure und Uebermangansäure verbindet. Vor Kurzem hat Peligot, der in dem bisher für metallisches Uran gehaltenen Körper einen Sauerstoffgehalt nachwies, die Behauptung aufgestellt, daſs dieses Oxyd, dessen wahres metallisches Radikal er Uranium nennt, alle Eigenschaften eines zusammengesetzten Metalls habe, sich mit Sauerstoff, Chlor u. s. w. verbinde. Den Ansichten von Persoz gemäſs, wäre dies ein allgemein geltender Grundsatz, denn

nach ihm ist das Radikal der Schwefelsäure die schweflige Säure, das Radikal dieser ist der Schwefel.

Die Frage, wie die organischen Radikale zu isoliren seien, läfst sich indessen bis jetzt noch nicht beantworten. Wir kennen weder Aethyl, noch Acetyl, noch Benzoyl, noch Kakodyl, und wenn auch zuweilen Körper von derselben Zusammensetzung erhalten wurden, so liefsen sich doch die Verbindungen jener Radikale aus ihnen nicht hervorbringen. So ist ein Körper von der Zusammensetzung des Benzoyls allerdings bekannt, ohne die Fähigkeit zu besitzen, mit Sauerstoff sich zu Benzoësäure, mit Wasserstoff zu Bittermandelöl zu verbinden. Solche Körper sind die Radikale selbst nicht; sie sind isomer mit diesen.

Wenn es ungeachtet aller Bemühungen bisher nicht gelungen ist, die Radikale zu isoliren, so liegt dies einzig und allein in ihrer zusammengesetzten Natur, an der Fähigkeit ihrer Elemente, bei Einwirkung starker Reagentien oder einer höheren Temperatur sich in andere Verbindungen zu zersetzen. Die Existenz der Radikale ist deswegen nicht minder gewifs, so wenig wie wir die Gegenwart des Cyans in der Cyansäure bezweifeln, aus der es nicht abgeschieden werden kann, oder so wenig wie die Existenz der (wasserfreien) Salpetersäure in Zweifel gezogen wird, weil wir sie nur in Verbindungen kennen.

Der so eben entwickelten Ansicht, nach welcher die organischen (sauerstoffhaltigen) Körper Oxyde von zusammengesetzten Radikalen, aus Kohlenstoff und Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff u. s. w. seien, steht eine andere gegenüber, wonach sie Verbindungen zweiter Ordnung, bestehend aus 2 binären Verbindungen der Elemente unter sich, sind. So betrachtete man früher besonders den Aether und Alkohol als Verbindungen von Kohlenwasserstoff und Wasser, die fetten Oele als Verbindungen von Fettsäuren und Glycerin, den Zucker als eine wasserhaltige Verbindung von Kohlensäure und Aether. In dieser Art läfst sich die Essigsäure als Aceton + Kohlensäure, die Benzoësäure als Benzin (Benzol) + Kohlensäure, die Ameisensäure als Kohlenoxyd + Wasser betrachten.

Diese Ansicht von der Constitution der organischen Körper erklärt die Thatsachen in der Regel ebenso gut wie die erste, ohne jedoch eben so grofse Wahrscheinlichkeit zu besitzen; wie dies natürlich für jeden einzelnen Fall nachzuweisen ist. Lange Zeit von einigen Chemikern für den Alkohol und Aether festgehalten, hat man sie endlich doch verlassen, indem man sich von den Vorzügen der zuerst entwickelten Ansicht überzeugte.

Wir haben also unter den organischen Verbindungen Radikale, Oxyde, sowohl Säuren wie Basen, Schwefel-, Chlor-, Jod-, Bromverbindungen, Sauerstoffsalze, worin bald die Säure, bald die Basis ein unorganisches Oxyd ist; Verbindungen von organischen Oxyden, sowohl mit organischen oder unorganischen Schwefelverbindungen, als auch mit organischen Chlorüren, Bromüren u. s. w.

Berzelius hat die Frage untersucht, wie grofs das Maximum der Zahl der Sauerstoffatome sei, welche in einem organischen Oxyde enthalten sein kann. Bei den unorganischen sind 7 At. Sauerstoff die höchste bekannte Zahl. Nun wissen wir, dafs z. B. in 1 At. der fetten Säuren, welches mehr als 100 Elementaratome (z. B. Talgsäure $= C^{68} H^{132} O^{5}$) enthält, diese Zahl nicht einmal erreicht wird, wenn man nämlich die Anzahl der Radikalatome mit den Sauerstoffatomen vergleicht. Es scheint demnach, dafs die organischen Oxyde sich auch hierin ganz den unorganischen anschliefsen. Natürlich ist dieser Schlufs nur statthaft, wenn man nicht mit Liebig die Meinung über die Constitution vieler organischen Säuren theilt. (S. 277.)

Unter dem Namen der Substitutionstheorie oder der Metalepsie hat Dumas seit einigen Jahren eine Reihe von Sätzen aufgestellt, welche nach seiner Ansicht zu der wahren Kenntnifs von der Constitution organischer Körper führen. Der wesentliche Inhalt dieser Theorie läfst sich folgendermafsen ausdrücken:

Wenn einem wasserstoffhaltigen organischen Körper durch die Einwirkung von Sauerstoff, Chlor u. s. w. Wasserstoff entzogen wird, so tritt ein Aequivalent dieser Körper an der

Stelle von einem Aequivalent Wasserstoff in die Verbindung ein. Enthält der organische Körper Wasser, so wird der Wasserstoff desselben ohne Ersetzung hinweggenommen; verliert der Körper aber noch mehr Wasserstoff, so wird dieser auf die angeführte Art ersetzt.

Dumas, welcher gefunden hatte, dafs bei der Einwirkung des Chlors auf Essigsäure ($C^4H^6O^3+\dot{H}$) sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor ersetzt, und Chloressigsäure ($C^4Cl^6O^3+\dot{H}$) gebildet wird, glaubt es als entschieden betrachten zu dürfen, dafs Körper, wie diese, in denen eine solche Substitution des Wasserstoffs erfolgt ist, ihre Haupteigenschaften unverändert beibehalten, und er hat solche Körper Verbindungen nach demselben Typus genannt.

Wenn der Begriff von Substitution in dieser Theorie so gefafst ist, wie dies z. B. bei isomorphen Körpern geschieht, so ist es klar, dafs Dumas's Theorie mit der elektrochemischen im Widerspruch steht, nach welcher man nicht zugeben kann, dafs ein so elektropositiver Körper, wie Wasserstoff, durch so elektronegative, wie Sauerstoff oder Chlor, ersetzt werden kann. Wenn man aber mit dem Eintreten der letzteren eine Umänderung in der Constitution der Verbindung annimmt, so ist jene Theorie nichts Neues, sie ist ein specieller Fall der Theorie der Aequivalente.

Gegen diese letztere Deutung hat sich indessen Dumas öffentlich verwahrt, und die Gültigkeit der elektrochemischen Ansichten geradezu in Zweifel gezogen.

Dieser Gegenstand hat eine Reihe von Discussionen zwischen Dumas und Berzelius zur Folge gehabt, in deren Verlauf der Erstere, durch neue Thatsachen und die Gründe des Gegners gedrängt, seine Meinung im Speciellen mehrfach modificirt hat, insofern er Ausnahmen von dem ersten Theil des oben angeführten Substitutionsgesetzes anerkennt, und den zweiten Theil, der schon bei der Chloressigsäure sich nicht bestätigte, ganz zurücknimmt. Dafür stellt er die Regel auf: Wenn die Substitution des Wasserstoffs durch eine gleiche Zahl von Aequivalenten eines anderen Körpers erfolgt, so bleibt der chemische Typus, d. h. der Inbegriff der wesentlichen Eigenschaften der Verbindung unverändert. Endlich erhält diese

Theorie folgenden allgemeinen Ausdruck: Alle Elemente einer organischen Verbindung können durch andere ersetzt werden, durch einfache oder deren Stelle einnehmende zusammengesetzte Körper.

Berzelius hat mit grofser Klarheit die unsichere Basis, worauf die Substitutionstheorie und die der Typen ruht, nachgewiesen, die Widersprüche hervorgehoben, in welchen die Behauptungen ihres Urhebers (z. B. in Betreff der Bestimmung dessen, was man unter wesentlichen Eigenschaften zu verstehen habe) unter sich und mit vielen wohlbegründeten chemischen Erfahrungen stehen.

Auch Liebig hat sich über die Nichtigkeit der Substitutionstheorie offen geäufsert, und Dumas's Streben, aus einzelnen Erfahrungen sogleich allgemeine Gesetze zu abstrahiren, welche durch neue Thatsachen unaufhörlich verändert werden müssen, und dadurch ihren Charakter als wirkliche Gesetze ganz verlieren, in das hellste Licht gesetzt. (Bemerkungen über die Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs, Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. 38. S. 204.)

Isomerie.

Früher galt es in der Chemie als ein unbestrittener Grundsatz, dafs die specifische Verschiedenheit der Körper in ihren Eigenschaften eine Folge von verschiedener Zusammensetzung sei. Aus der Identität der letzteren bei zwei Substanzen mufste ihre Identität überhaupt nothwendig folgen.

In neuerer Zeit hat man jedoch die Erfahrung gemacht, dafs zwei oder mehrere Körper, welche in ihren Eigenschaften mehr oder minder abweichen, genau dieselbe Zusammensetzung haben können. Berzelius beobachtete dies zuerst an dem Zinnoxyd, welches, auf verschiedene Weise dargestellt, auch ein verschiedenes Verhalten zeigt, und die Untersuchung der Traubensäure, deren Zusammensetzung dieselbe wie die der Weinsteinsäure ist, wiewohl die Eigenschaften beider Säuren an und für sich sowohl wie die ihrer Salze abweichen, erweiterte jene Erfahrung. Die Entdeckung der Pyro- und Metaphosphorsäure, so wie zahlreiche später aufgefundene Thatsachen kamen hinzu, und gaben Anlafs, Kör-

per, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften haben, isomere Körper zu nennen.

Eine weitere Untersuchung des Gegenstandes hat gelehrt, dafs alle Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung d. h. von einer relativ gleichen Anzahl von Atomen gebildet, in zwei Klassen zerfallen, deren jede zwei Abtheilungen umfafst:

I. Körper, von einer nicht blos relativ, sondern auch absolut gleichen Anzahl von Atomen gebildet, d. h. Körper von gleichem Atomgewicht. Sie haben entweder

a) gleiche Constitution, d. h. nicht allein die Anzahl, sondern auch die Stellung der Elementaratome ist dieselbe; oder

b) ungleiche Constitution, d. h. die Stellung der Elementaratome ist verschieden. (Metamerie. Berzelius.)

II. Körper von einer relativ gleichen, absolut aber ungleichen Anzahl von Atomen gebildet, d. h. Körper von ungleichem Atomgewicht. Sie haben gleichfalls entweder:

a) gleiche Constitution, d. h. die absolute Anzahl der Atome ist ungleich, ihre relative Lage hingegen dieselbe (Polymerie. Berzelius); oder

b) ungleiche Constitution, d. h. die absolute Anzahl der Atome, so wie ihre Lage ist verschieden.

Wir wollen nun durch Beispiele diese verschiedenen Abtheilungen näher bezeichnen.

I. *a*) Hierher gehören die beiden Modifikationen des Zinnoxyds, der tellurigen und Tellursäure, der Titansäure, das selbstentzündliche und das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, die Phosphor-, Pyro- und Metaphosphorsäure, die Weinsteinsäure und Traubensäure u. s. w. Nach der Ansicht von Frankenheim gehören alle dimorphen Körper, so wie alle gleichzeitig krystallinischen und amorphen Körper hierher.

Alle diese Körper enthalten, in sofern sie Verbindungen sind, die Atome ihrer Bestandtheile nicht blos in demselben Verhältnifs, sondern auch in derselben Anzahl.

Um den Grund ihrer Verschiedenheit, wie er sich in ihren

Eigenschaften ausspricht, einzusehen, hat man angenommen, die Stellung der materiellen Atome in dem zusammengesetzten Atom sei wesentlich verschieden, während diejenige der chemisch differenten Atome unter sich die nämliche ist.

Kalkspath und Arragonit sind isomer; beide haben dieselbe Zusammensetzung; nicht blos die relative Anzahl der Atome von Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff ist in ihnen gleich, und zwar =1:1:3, sondern auch die absolute Anzahl, in sofern das zusammengesetzte Atom eines jeden der beiden Körper 5 einfache Atome enthält, sein Gewicht mithin bei beiden genau das nämliche ist. Ferner ist die gegenseitige Stellung der Calcium-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatome bei beiden dieselbe; das Calciumatom ist mit einem Sauerstoffatom, das Kohlenstoffatom mit zwei Sauerstoffatomen verbunden. Beide bestehen aus kohlensaurem Kalk. Die Stellung der heterogenen oder chemisch differenten Atome ist die nämliche, d. h. die Constitution beider Körper ist dieselbe. Nun unterscheiden sich beide durch ihre Krystallform, ihr spec. Gew. und davon abhängiges Atomvolum, so wie durch ihre spec. Wärme.

Nach der atomistischen Ansicht ist die Krystallform eines Körpers von einer nach gewissen Richtungen vorzugsweise stattfindenden Anziehung, und in Folge deren stattgefundenen Aneinanderlagerung der Atome, d. h. der materiellen Atome, abhängig, welche in dem angeführten Beispiele zusammengesetzt sind, aus Kohlensäure und Kalk bestehen. Diese bestimmte Gruppirung, welche eine bestimmte Krystallform und ein bestimmtes spec. Gewicht zur Folge hat, kann unter Umständen sich ändern; die Atome fester Körper, welche man sich nicht in starrer Unbeweglichkeit zu denken hat, gerathen in Bewegung, gruppiren sich auf eine andere Weise, erzeugen dadurch eine neue Krystallform, und, indem sie nun einen gröſseren oder geringeren Raum einnehmen, während ihre Masse gleich bleibt, ertheilen sie dem Körper ein anderes, geringeres odar gröſseres spec. Gewicht. Immer bleibt, um sich dies zu versinnlichen, das Gleichniſs von einer bestimmten Anzahl von Kugeln passend, welche man zu Haufen von verschiedener Form zusammenlegen kann.

Häufig bemerkt man, dafs eine höhere Temperatur diese Molekularbewegung hervorbringt, und es kann hier an die bei Gelegenheit der Dimorphie erwähnten Beispiele (S. 230.) erinnert werden.

Wenn auf diese Art ein Körper in eine isomere Modification übergeführt wird, so bemerkt man dabei nicht selten ein Freiwerden von Licht oder Wärme, oder von beiden. Die insbesondere von H. Rose in neuerer Zeit gesammelten Beobachtungen über die Lichtentwicklung beim Krystallisiren von arseniger Säure, wobei sie aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht, von Fluornatrium, von schwefelsaurem Kali-Natron (welches mit schwefelsaurem Kali isomorph ist) u. s. w. gehören hierher.

Ferner ist es eine zuerst von Berzelius beobachtete Thatsache, dafs viele Körper, wenn man sie bis zu einem gewissen Punkte erhitzt, plötzlich in ein lebhaftes vorübergehendes Glühen gerathen, wobei sie ihr Gewicht nicht verändern, wohl aber manche ihrer Eigenschaften, wie Löslichkeit in Säuren, spec. Gewicht u. s. w. Dahin gehören Chromoxyd, Titansäure, phosphorsaure Talkerde, Gadolinit, Orthit, Allanit, Uranotantal u. s. w.

Regnault sucht die Feuererscheinung aus einer Verminderung der Wärmecapacität zu erklären, welche diese Körper in dem neuen isomeren Zustande haben. Wenn dies gegründet ist, so mufs das Freiwerden einer gewissen Quantität Wärme, und also eine Wärmeentwicklung nothwendig eintreffen. Wiewohl nun z. B. bei der arsenigen Säure eine Differenz in diesem Sinne stattzufinden scheint, so ist sie doch sehr gering; aber die Versuche von H. Rose haben auch gezeigt, dafs bei der Lichtentwicklung kein gleichzeitiges Freiwerden von Wärme zu bemerken ist. Dasselbe fand sich beim Chromoxyd.

Wir dürfen hier nicht unerwähnt lassen, dafs einige zu dieser Abtheilung gerechnete isomere Körper nach mehreren Chemikern nicht hierher gehören, weil sie in ihnen wirklich eine Verschiedenheit der Zusammensetzung annehmen. So sind die beiden Modificationen des Zinnoxyds, die drei der Phosphorsäure, nach Graham Hydrate, die einen verschiedenen

Wassergehalt haben; der selbst entzündliche Phosphorwasserstoff ist mit einer anderen Verbindung des Phosphors gemengt; Weinsteinsäure ist nach Liebig $= C^8 H^8 O^{10} + 2$ aq., Traubensäure $= C^8 H^8 O^{10} +$ aq. u. s. w.

I. *b*) Der zweite Fall von Isomerie umfaſst Körper, deren zusammengesetztes Atom, wie vorher, eine gleiche relative und absolute Anzahl von Elementaratomen (gleiches Atomgewicht) enthält, deren Gruppirung jedoch eine verschiedene ist (ungleiche Constitution).

Das schwefelsaure Zinnoxydul ($\dot{Sn}\dddot{S}$) und das basisch schwefligsaure Zinnoxyd ($\ddot{Sn}\ddot{S}$) enthalten dieselbe relative und absolute Anzahl von Zinn-, Schwefel- und Sauerstoffatomen; jene ist $= 1:1:4$, diese ist $= 6$. Ihr Atomgewicht ist also gleich. Ihre Constitution ist jedoch verschieden, denn im ersten Salze denken wir uns das Zinnatom mit einem, und das Schwefelatom mit drei Sauerstoffatomen verbunden, im zweiten hingegen das Zinnatom mit zwei, und das Schwefelatom gleichfalls mit zwei Sauerstoffatomen. In demselben Verhältniſs stehen cyansaures Ammoniak ($N^2 H^8 \cdot O + N^2 C^2 \cdot O$) und Harnstoff ($C^2 N^4 H^8 O^2$), welcher bekanntlich beim Erhitzen der Auflösung jenes Salzes entsteht. Obwohl nun die wahre Constitution des Harnstoffs zweifelhaft ist, so beweist doch die Verschiedenheit seiner Reaktionen, verglichen mit der des cyansauren Ammoniaks, daſs eine Umsetzung der Elementaratome stattgefunden hat, daſs er nicht mehr Cyansäure und Ammoniak (Ammoniumoxyd) enthält.

Das Hydrat der Cyanwasserstoffsäure ($H^2 \cdot N^2 C^2$) mit 4 At. Wasser hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das ameisensaure Ammoniak (Ammoniumoxyd), $N^2 H^8 \cdot O + C^2 H^2 O^3$, wie man durch Addition der einzelnen Atome leicht findet. In der That zerfällt Cyanwasserstoffsäure durch Einwirkung starker Säuren in Ameisensäure und Ammoniak.

Ein sehr interessantes Beispiel dieser Art, deren unter den organischen Verbindungen noch viele sich finden, ist das ameisensaure Aethyloxyd (Ameisenäther) und das essigsaure Methyloxyd (Holzessigäther). Es ist nämlich:

ameisensaures Aethyloxyd $= C^4 H^{10} \cdot O + C^2 H^2 O^3$
essigsaures Methyloxyd $= C^2 H^6 \cdot O + C^4 H^6 O^3$

Diese beiden Formeln, welche die Verschiedenheit der Constitution anschaulich machen, zeigen zugleich die gleiche relative und absolute Anzahl der Elementaratome.

Man weifs noch nicht, in wiefern die Isomerie dieser Art eine Verschiedenheit in den Eigenschaften bedingt, wie man es voraussetzen darf, und wie es für das chemische Verhalten (Reaktionen gegen andere Stoffe), so wie für die äufseren Eigenschaften in einigen Fällen beobachtet ist. Bei den beiden zuletzt genannten Aetherarten ist indessen das specifische Gew. und der Siedepunkt übereinstimmend gefunden worden.

II. *a*) Der dritte Fall von Isomerie oder die sogenannte Polymerie umfafst diejenigen Körper, welche eine relativ gleiche, absolut aber ungleiche Anzahl von Atomen, d. h. *gleiche* procentische Zusammensetzung aber ungleiches Atomgewicht, aufserdem aber eine gleiche Gruppirung der Atome, d. h. gleiche Constitution besitzen.

Beispiele von solchen Körpern liefern die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, welche gegen 1 At. Kohlenstoff, 2 At. Wasserstoff enthalten, deren Atomgewicht aber in dem Verhältnifs von 1:2:4 zunimmt. So ist:

$C\,H^2$ = Oelbildendes Gas (Elayl)
$C^2\,H^4$ = Ditetryl
$C^4\,H^8$ = Aetherol
$C^9\,H^{18}$ = Eläen
$C^{32}H^{64}$ = Ceten,

wobei aber das Atomgew. als richtig vorausgesetzt wird, was freilich nicht bei allen gleich feststeht, und von anderen ebenso zusammengesetzten Verbindungen, z. B. Paraffin, noch nicht bestimmt werden konnte. In einem ähnlichen Verhältnifs stehen:

$C^2\,H^2$ = Formyl — $C^{10}H^8$ = Naphthalin
$C^3\,H^3$ = Triyl — $C^{15}H^{12}$ = Paranaphthalin.
$C^{12}H^{12}$ = Benzol (Benzin).

Ferner:

C^2N^2O = Cyansäure
$C^4N^4O^2$ = Knallsäure } nach Liebig.
$C^6N^6O^3$ = Cyanursäure

$C^4H^2O^3$ = Fumarsäure
$C^8H^4O^6$ = Maleinsäure } nach Liebig.

Die Eigenschaften solcher polymeren Körper sind in den meisten Fällen sehr verschieden.

II. *b*) Der vierte Fall von Isomerie umfafst Körper, die von derselben relativen, aber einer ungleichen absoluten Anzahl von Atomen gebildet sind, die ungleich gruppirt sind. Also gleiche procentische Zusammensetzung bei ungleichem Atomgewicht und ungleicher Constitution.

Der Alkohol (Aethyloxydhydrat) und der Holzäther (Methyloxyd) enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, was die Anzahl der Atome betrifft, in dem Verhältnifs von 2:6:1, aber das Atomgewicht des ersteren ist doppelt so grofs als das des letzteren; jener enthält ein anderes Radikal als dieser, und zugleich Wasser. Denn die rationellen Formeln beider sind.

$$\text{Holzäther} = C^2H^6 \cdot O$$
$$\text{Alkohol} = C^4H^{10} \cdot O + H^2O.$$

In demselben Verhältnifs stehen Aldehyd und Essigäther, deren erster Acetyloxydhydrat, letzterer acetylsaures Aethyloxyd ist:

$$\text{Aldehyd} = C^4H^6 \cdot O + H^2O$$
$$\text{Essigäther} = C^4H^{10} \cdot O + C^4H^6O^3.$$

Ebendasselbe würde von folgenden beiden Salzen gelten, wenn sie bekannt wären:

$$\text{Mangansaures Manganoxydul} = \dot{\mathrm{Mn}}\ \dddot{\mathrm{Mn}}$$

$$\text{Zweifach basisch übermangans. Manganoxydul} = \dot{\mathrm{Mn}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{\bar{M}n}}.$$

In beiden steht die Anzahl der Mangan- und Sauerstoffatome in dem Verhältnifs von 1:2; das letztere hat aber nicht allein ein 5mal gröfseres Atomgewicht (5mal mehr einfache Atome in dem zusammengesetzten), sondern auch eine andere Constitution.

Isomere Körper dieser Art unterscheiden sich in ihren Eigenschaften wesentlich.

Vierzehnter Abschnitt.

Anwendung der Stöchiometrie bei chemischen Rechnungen.

Wir sind nun von den einfachsten Betrachtungen über die chemische Verwandtschaft zu den umfassendsten, über die innere Constitution der Körper, vorgeschritten. In diesem Abschnitt soll die Anwendung insbesondere der Zahlengesetze welche die Theorie der bestimmten Proportionen umfassen, durch Beispiele erläutert werden. Wir schlagen auch hier, vom Einfachsten beginnend, einen stufenweisen Gang *ein*, indem wir zuerst von der Anwendung der Stöchiometrie bei synthetischen und sodann bei analytischen Operationen handeln.

Anwendung der Stöchiometrie bei synthetischen Operationen.

Chemisch-synthetische Operationen sind alle Darstellungen von Präparaten, wiewohl sie zuweilen auch analytischer Natur sind, indem man einen Bestandtheil eines Körpers für sich darstellt. Da man indessen hierbei fast niemals auf die übrigen Bestandtheile Rücksicht nimmt, mithin keine eigentliche Analyse ausführt, und gleichzeitig stets ein synthetischer Prozeſs erforderlich ist, so mag es gestattet sein, auch solche Fälle hier mit aufzunehmen.

Die Fragen, welche bei der Darstellung eines Körpers entstehen, sind: Wieviel bedarf man hierzu von seinen Bestandtheilen, oder von den Stoffen, die diese Bestandtheile enthalten, und wieviel erhält man von dem verlangten Körper?

Oft stellt sich die Frage auch so: Wieviel bedarf man von jenen Stoffen, um ein gewisses vorgeschriebenes Gewicht des Körpers darzustellen?

Endlich fragt es sich auch noch zuweilen: Wieviel erzeugt sich von den Nebenprodukten?

Die Beantwortung dieser Fragen beruht ganz und gar auf der Kenntniſs des Atomgewichts der einfachen Stoffe, und der Kenntniſs von der atomistischen Zusammensetzung der ver-

schiedenen chemischen Verbindungen. Die letztere müssen wir als bekannt voraussetzen (sie findet sich in allen chemischen Lehrbüchern), die Atomgewichte der Elemente findet man dagegen in einer Tabelle am Schlufs des Werkes.

Wenn die atomistische Zusammensetzung des darzustellenden Körpers, so wie diejenige der Körper, welche dazu das Material liefern, gegeben ist, so ist es, besonders mit Hülfe der chemischen Zeichen, leicht, sich den dabei stattfindenden Procefs zu versinnlichen.

Man beabsichtigt z. B., essigsaures Natron durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Natron und essigsaurem Bleioxyd darzustellen. Man will nicht allein wissen, in welchem Verhältnifs man beide Salze anzuwenden habe, sondern auch wieviel von ihnen, um eine gewisse Menge, z. B. 10 Pfd., essigsaures Natron darzustellen.

Man versinnlicht sich nun zuvörderst den Zersetzungsprozefs:

$$\left.\begin{array}{lll}\text{1 At. essigs. Bleioxyd} & = \dot{Pb}\,\bar{A} \\ \text{1 - schwefels. Natron} & = \dot{Na}\,\dddot{S}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\dot{Pb}\,\dddot{S} = \text{1 At. schwefels. Bleioxyd} \\ \dot{Na}\,\bar{A} = \text{1 At. essigs. Natron.}\end{array}\right.$$

Man hat also beide Salze in dem Verhältnifs ihrer Atomgewichte zu nehmen, und erhält daraus 1 Atomgew. essigsaures Natron.

Anmerk. Ueberall, wo zwei neutrale Salze sich gegenseitig zerlegen sollen, hat man sie in dem Gewichtsverhältnifs von je 1 At. (ihrer Aequivalente) anzuwenden, und erhält die beiden neuentstandenen Salze in dem nämlichen Verhältnifs.

Es fragt sich also, wieviel wiegt 1 At. essigsaures Bleioxyd, und wieviel wiegt 1 At. schwefelsaures Natron, oder: welches ist das Atomgewicht dieser beiden Salze?

Um dies zu berechnen, erinnere man sich daran, dafs das Atomgew. einer jeden Verbindung = der Summe der Atomgewichte ihrer Bestandtheile ist.

Nun wendet man gewöhnlich krystallisirtes essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) und krystallisirtes schwefelsaures Natron (Glaubersalz) an. Man mufs deshalb im Voraus wissen (was die Lehrbücher angeben), dafs jenes Salz mit 3 At. Wasser, dieses mit 10 At. Wasser krystallisirt. Es ist also:

1 At. Bleizucker $= \dot{Pb}\bar{A} + 3\dot{H}$
1 - Glaubersalz $= \dot{Na}\dddot{S} + 10\dot{H}$.

Um nun das Gewicht des ersteren zu finden, hat man das Atomgewicht vom Blei, vom Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nachzusehen (die Atomgewichte aller einfachen Körper, so wie der wichtigsten Basen und Säuren enthalten zwei Tabellen am Schlusse des Werkes). Man findet: Pb = 1294,5; C = 75,854; H = 6,24; O = 100. Nun besteht 1 At. Bleizucker aus:

1 At. Bleioxyd =	1 At. Blei 1 - Sauerstoff	$\dot{Pb} = Pb$	$+ O$
1 - Essigsäure =	4 - Kohlenstoff 6 - Wasserstoff 3 - Sauerstoff	$\bar{A} =$	$C^4 + H^6 + O^3$
3 - Wasser =	6 - Wasserstoff 3 - Sauerstoff	$3\dot{H} =$	$H^6 + O^3$
			$Pb + C^4 + H^{12} + O^7$

Man erhält also das Gewicht von 1 At. Bleizucker, wenn man das Gew. von 1 At. Blei, 4 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff und 7 At. Sauerstoff addirt:

$$\begin{aligned} Pb &= 1294,50 \\ 4C &= 303,416 = 4 \cdot 75,854 \\ 12H &= 74,88 = 12 \cdot 6,24 \\ 7O &= 700,00 = 7 \cdot 100,00 \\ &\overline{2372,796.} \end{aligned}$$

Natürlich kann man sich die Rechnung mit Hülfe der dem Werke angehängten Tabellen, worin die Atomgewichte der Säuren und Basen, so wie des Wassers enthalten sind, abkürzen. Man findet dort 1 At. Bleioxyd = 1394,5 (1294,5 + 100); 1 At. Essigsäure = 640,856 ($= C^4 = 303,416 + H^6 = 37,44 + O^3 = 300$), 1 At. Wasser = 112,48 ($= H^2 = 12,48 + O = 100$), und hat folglich:

$$\begin{aligned} &1 \text{ At. Bleioxyd} = \dot{Pb} = 1394,5 \\ &1 \text{ - Essigsäure} = C^4H^6O^3 = 640,856 \\ &3 \text{ - Wasser} = 3\dot{H} = 337,44 = 3 \cdot 112,48 \\ &\overline{2372,796.} \end{aligned}$$

Das Atomgewicht des Bleizuckers ist also = 2372,796.

1 At. krystallisirtes schwefelsaures Natron $=\dot{N}a\dddot{S}+10\dot{H}$ ist $=Na+S+H^{20}+O^{14}$. Das Atomgew. von Na ist $=290,9$, von $S=201,16$. Folglich:

$$\begin{array}{lrl} Na = & 290,90 & \text{oder} \quad Na + O = \dot{N}a = 390,90 \\ S = & 201,16 & \qquad S + 3O = \dddot{S} = 501,16 \\ 20H = & 124,80 & \qquad 20H + 10O = 10\dot{H} = 1124,80 \\ 14O = & 1400,00 & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad 2016,86 \\ & 2016,86 & \end{array}$$

1 At. Glaubersalz wiegt mithin 2016,86.

Da nun beide Salze, wenn sie sich gegenseitig zersetzen sollen, in dem Verhältnifs ihrer Atomgewichte anzuwenden sind, so hat man 2372,796 Th. Bleizucker gegen 2016,86 Th. Glaubersalz zu nehmen; oder, wenn man z. B. 10 Pfd. Bleizucker anzuwenden gedenkt, so sind $8\frac{1}{2}$ Pfd. Glaubersalz nöthig; denn es ist:

$$2372,796 : 2016,86 = 10 : x \quad x = 8,5.$$

Es fragt sich nun: Wieviel krystallisirtes essigsaures Natron erhält man bei Anwendung von 10 Pfd. Bleizucker? Man weifs, dafs 1 At. dieses Salzes 1 At. essigsaures Natron erzeugt. Man hat daher das Atomgewicht dieses Salzes zu berechnen, wozu natürlich erforderlich ist, dafs man wisse, dafs es mit 6 At. Wasser krystallisirt. 1 At. also $=\dot{N}a\bar{A}+6\dot{H}$. Man hat folglich:

$$\begin{array}{ll} \dot{N}a & =390,90 \\ C^4H^6O^3 & =640,856 \\ 6\dot{H} & =674,88 = 6 \cdot 112,48 \\ & \overline{1706,636} = 1 \text{ At. kryst. essigs. Natron.} \end{array}$$

2372,796 Th. Bleizucker (1 At.) liefern mithin 1706,636 (1 At.) krystallisirtes essigsaures Natron; 10 Pfd. des ersteren also 7,192 Pfd. = 7 Pfd. 3 Unzen $34\frac{1}{2}$ Gran (1 Pfd. = 16 Unzen, 1 Unze = 480 Gran). Denn es ist:

$$2372,796 : 1706,636 = 10 : x \quad x = 7,192.$$

Wollte man nun andererseits wissen, wieviel Bleizucker nöthig ist, um 10 Pfd. krystallisirtes essigsaures Natron darzustellen, so hat man die Proportion nur umzukehren.

$$1706,636 \text{ (1 At. essigs. N.)} : 2372,796 \text{ (1 At. essigs. Bl.)} = 10 : x$$
$$x = 13,9.$$

Also 13,9 Pfd. = 13 Pfd. 14 Unzen 24 Gran Bleizucker.

Für Arbeiten in gröfserem Mafsstabe, wo die anzuwendenden Materialien oft nicht ganz trocken, oder die Salze etwas verwittert sind, kurz, wo es auf die gröfste Genauigkeit nicht ankommen kann, läfst man bei der Rechnung die Decimalstellen in den Atomgewichten fort, wodurch jene leichter wird.

Wollte man endlich noch wissen, wieviel schwefelsaures Bleioxyd als Nebenprodukt bei dieser Arbeit sich erzeugt, so ist klar, dafs für jedes Atom Bleizucker 1 At. $\dot{Pb}\dddot{S}$ gebildet wird, welches = 1 At. Bleioxyd = 1394,5 + 1 At. Schwefelsäure = 501,16 = 1895,66 ist. Bei Anwendung von 10 Pfd. Bleizucker mithin 7,99 Pfd. = 7 Pfd. 15 Unzen $50\frac{1}{2}$ Gran. Denn man hat:

$$2372{,}796\ (1\ \text{At. Bleiz.}) : 1895{,}66\ (1\ \text{At. schwefels. Blei}) = 10 : x$$
$$x = 7{,}99.$$

Hat man vollständige Atomgewichtstafeln zur Hand (wie sie in Berzelius Lehrbuch Bd. V. enthalten sind), worin die Atomgewichte der Salze ausgerechnet sind, so ist man der Berechnung derselben natürlich überhoben.

Der Anfänger, welcher eine stöchiometrische Rechnung ausführen will, entwickle sich daher zuerst den chemischen Prozefs durch Anwendung der Symbole, um zu sehen, wieviel Atome von jedem Körper ins Spiel kommen, und berechne dann, mit Anwendung der am Schlufs des Werkes befindlichen Tafeln, die Atomgewichte der Verbindungen, welche bei jenem Prozefs erzeugt werden. Die folgenden Beispiele werden dies Verfahren hinreichend erläutern:

1. Wieviel Sauerstoffgas liefern 60 Gran chlorsaures Kali?

Chlorsaures Kali verwandelt sich beim Erhitzen in Sauerstoffgas und Chlorkalium.

1 At. chlorsaures Kali = $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$. 1 At. Chlorkalium = $K Cl$.

1 At. chlorsaures Kali liefert folglich 1 At. Chlorkalium und 6 At. Sauerstoff.

1 At. chlorsaures Kali wiegt 1532,57. Denn

1 At. Kali	1 At. Kalium	=	489,92
	1 - Sauerstoff	=	100,00
1 - Chlorsäure	2 - Chlor	=	442,65
	5 - Sauerstoff	=	500,00
			1532,57.

1532,57 Th. (1 At.) chlorsaures Kali liefern (enthalten) folglich 600 Th. (6 At.) Sauerstoff. 60 Gran des Salzes liefern wieviel?

$$1532{,}57 : 600 = 60 : x \qquad x = 23{,}5.$$

Also $23\frac{1}{2}$ Gran Sauerstoffgas.

Man will nun wissen, wieviel Kubikzoll diese $23\frac{1}{2}$ Gran ausmachen. Man weifs, dafs 100 Kubikzoll Sauerstoff (bei 0^0 und 28″ Barometerstand) $41\frac{1}{8}$ Gran wiegen. Man hat daher die Proportion:

$$41{,}125 : 100 = 23{,}5 : x \qquad x = 57{,}1.$$

Also $57\frac{1}{10}$ Kubikzoll (bei 0^0).

Kommt es darauf an, genau zu wissen, welchen Raum diese 57,1 Kubikzoll bei 15^0 C. einnehmen werden, so dient dabei das Gesetz, dafs jedes Gas sich für jeden Grad der hunderttheiligen Skale um $0{,}00375 = \frac{1}{266}$ seines Volums ausdehnt [1]). 1 Kubikzoll Sauerstoffgas von 0^0 wird also $1 + 15 \cdot \frac{1}{266} =$ nahe $1\frac{1}{18}$ Kubikzoll bei 15^0 C. ausmachen; oder 57,1 Kubikzoll von 0^0 werden $= 60{,}325 = 60\frac{1}{3}$ Kubikzoll bei 15^0 sein. Denn man hat:

$$\frac{57{,}1}{266} = 0{,}215 \qquad 57{,}1 + 15 \cdot 0{,}215 = 60{,}325.$$

2. Wieviel Wasserstoffgas entwickelt eine Unze Zink, wenn sie sich in verdünnter Schwefelsäure auflöst?

Wenn 1 At. Zink mit Hülfe einer Säure das Wasser zersetzt, so erleidet 1 At. Wasser diese Zersetzung, weil dieses 1 At. Sauerstoff enthält, welches sich mit 1 At. Zink zu 1 At. Zinkoxyd verbindet, das an 1 At. Säure tritt; es werden mithin 2 At. Wasserstoff frei, wie folgendes Schema zeigt:

$$Zn,\ H^2 + O,\ \dddot{S} = ZnO + \dddot{S},\ H^2.$$

1) Dieser von Gay-Lussac gegebene Coëfficient ist durch spätere Versuche von Rudberg und von Magnus etwas verändert worden.

1 At. Zink liefert also 2 At. Wasserstoffgas. 1 At. Zink wiegt 403,23; 1 At. Wasserstoff wiegt 6,24. 403,23 Th. Zink liefern folglich 2 · 6,24 = 12,48 Th. Wasserstoffgas; 1 Unze Zink = 480 Gran liefert also 14,85 Gran Wasserstoffgas; denn man hat:

403,23 Th. Zink : 12,48 Th. Wasserstoff = 480 Gr. Zink : x Gr. Wasserstoff x = 14,85.

Welchen Raum nehmen nun diese 14,85 Gr. Gas bei 15° C. ein?

100 Kubikzoll Wasserstoffgas wiegen bei 0° 2,628 Gran. Man hat also:

2,628 Gr. : 14,85 Gr. = 100 Kubikzoll : x Kubikzoll x = 565.

14,85 Gr. Wasserstoff erfüllen also bei 0° einen Raum von 565 Kubikzoll; bei 15° mithin (nach dem vorigen Beispiele) 596,86 = nahe $596\frac{7}{8}$ Kubikzoll. Denn:

$$\frac{565}{266} = 2{,}124 \qquad 565 + 15 \cdot 2{,}124 = 596{,}86.$$

Will man wissen, wieviel schwefelsaures Zinkoxyd sich dabei bildet, so erinnere man sich, dafs 1 At. Zink 1 At. dieses Salzes liefern mufs; 403,23 Th. Zink geben folglich 503,23 (1 At. $\dot{Zn}$) + 501,16 (1 At. $\dddot{S}$) = 1004,39 Theile desselben. 1 Unze Zink folglich 958 Gran, d. h. fast 2 Unzen (960 Gr.). Denn man hat:

503,23 Th. Zink : 480 Gr. Zink = 1004,39 Th. $\dot{Zn}\dddot{S}$: x x = 958.

3. Wieviel Chlorgas liefert eine Unze Mangansuperoxyd (Braunstein)?

Erhitzt man Mangansuperoxyd und Chlorwasserstoffsäure, so verbindet sich der Sauerstoff des ersteren mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser; die Hälfte des Chlors mit dem Mangan zu Manganchlorür, die andere Hälfte wird frei, wie folgendes Schema zeigt:

$$Mn + O^2;\ H^4 + Cl^4 = Mn + Cl^2;\ H^4O^2;\ Cl^2.$$

Auf jedes Atom des Superoxyds wirken also 2 At. (Aequivalente) Säure, und machen 2 einfache Atome (1 Aequivalent) Chlor frei.

1 At.	Mangan	= 345,89	
1 -	Sauerstoff	= 200,00	
1 -	Mangansuperoxyd	= 545,89	2 At. Chlor = 442,65.

545,89 Th. Braunstein liefern also 442,65 Th. Chlor. 1 Unze (480 Gr.) giebt mithin 389 Gr. Chlor. Denn man hat:

$$545,89\ \ddot{M}n : 442,65\ Cl = 480\ \ddot{M}n : x$$
$$x = 389.$$

Wendet man zur Chlorentwickelung ein Gemenge von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure an, so erhält man natürlich ebenso viel Chlor, wie folgendes Schema lehrt:

$$MnO^2;\ NaCl^2;\ 2\dddot{S} = Mn\dddot{S};\ \dot{N}a\dddot{S};\ Cl^2.$$

4. In welchem Gewichtsverhältnifs hat man die Materialien zur Chlorbereitung zu nehmen?

Die beiden mitgetheilten Schemata lehren es. Denn im ersten Fall wirkt 1 At. Mangansuperoxyd auf 2 At. (Aeq.) Salzsäure (1 At. $= H^2Cl^2$). Man hat sie folglich in dem Gewichtsverhältnifs von 1 : 2 At. zu nehmen.

1 At. $\ddot{M}n$ wiegt 545,89.

Die Chlorwasserstoffsäure ist eine Auflösung von H^2Cl^2 in Wasser, welche mehr oder minder concentrirt ist. So besitzt die rohe Salzsäure ein spec. Gewicht von 1,13 bis 1,2, d. h. sie enthält in 100 Th. 28 bis 40 p. C. wasserfreie Säure. Gesetzt nun, man hätte eine Säure von 1,06 spec. Gewicht, welche 33 p. C. Chlorwasserstoffgas gegen 67 p. C. Wasser enthält. Das Atomgewicht von H^2Cl^2 ist $= 455,13$. Denn

2	At.	Wasserstoff	= 12,48
2	-	Chlor	= 442,65
1	-	Chlorwasserstoff	= 455,13.

Gegen 545,89 Th. Braunstein hätte man also $2 \cdot 455,13 = 910,26$ Th. wasserfreie Säure anzuwenden. Nun sind 33 Th. derselben = 100 Th. wässeriger Säure, 910,26 Th. folglich = 2758 Th. der letzteren, nach der Proportion:

$$33 : 100 = 910,26 : x \quad x = 2758.$$

Und da

$$545,89 : 2758 = 1 : 5,06,$$

so kommen auf 1 Pfd. Braunstein 5,06 Pfd. = 5 Pfd. und fast 1 Unze Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht.

Entwickelt man dagegen das Chlor aus Braunstein, Kochsalz und (englischer) Schwefelsäure, so wirken, nach oben gegebenem Schema 1 At. $\ddot{M}n$, 1 At. $NaCl^2$ und 2 At. $\dot{H}\dddot{S}$ auf einander ein. 1 At. $\ddot{M}n$ ist = 545,89.

Na	= 290,90		$\dddot{S}$	= 501,16	
2 Cl	= 442,65		$\dot{\bar{H}}$	= 112,48	
Na Cl²	= 733,55		$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	= 613,64.	

Die Materialien müssen folglich in dem Verhältnifs von 545,89 $\ddot{Mn}$: 733,55 Na Cl² : 1227,28 (2 · 613,64) $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$ angewendet werden, oder, auf kleinere Zahlen reducirt:

10 Th. Braunstein : 13,4 Th. Kochsalz : 22,5 Th. Schwefelsäure.

5. Wieviel Salpetersäure erhält man aus 1 Pfd. salpetersauren Kalis, und wieviel englische Schwefelsäure ist dazu nöthig?

Bekanntlich bedarf man zur vollständigen Zersetzung doppelt soviel Schwefelsäure als nöthig wäre, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden; für jedes Atom $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ mithin 2 At. $\dddot{S}$. Die englische Schwefelsäure enthält 1 At. Wasser, $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$. Wir haben also:

1 At. $\dddot{S}$	= 501,16	1 At. $\dot{K}$	=	589,92	
1 - $\dot{\bar{H}}$	= 112,48	1 - $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$	=	677,04	(N = 88,52).
1 - $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	= 613,64	1 - $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$	=	1266,96.	

1 At. $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$, = 1266,96 Th., mit 2 At. $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$ = 2 · 613,64 = 1227,28 Th., destillirt, liefert 1 At. $\dot{\bar{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ (erstes Salpetersäurehydrat, da 1 At. $\dot{\bar{H}}$ als $\dot{K}\dddot{S}$ + $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$ zurückbleibt) = 677,04 + 112,48 = 789,52 Th. Auf 1 Pfd. = 16 Unzen Salpeter nimmt man daher 15½ Unzen englische Schwefelsäure, nach der Proportion:

$$1266{,}96\ \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} : 1227{,}28\ \dot{\bar{H}}\dddot{S} = 16 : x$$
$$x = 15{,}5,$$

und gewinnt daraus 9,97 Unzen = 9 Unzen 465 Gran vom ersten Hydrat der Salpetersäure (der concentrirtesten Säure, von 1,5 spec. Gew.). Denn man hat:

$$1266{,}96\ \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} : 789{,}52\ \dot{\bar{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} = 16 : x$$
$$x = 9{,}97.$$

6. In welchem Verhältnifs stehen die Materialien zur Bereitung der Chlorwasserstoffsäure?

Wenn Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat ($\dot{\bar{H}}\dddot{S}$, englische Schwefelsäure) auf einander einwirken, so ist der Vorgang folgender:

$$NaCl^2;\ H^2O + \dddot{S} = NaO + \dddot{S};\ H^2 + Cl^2.$$

Aus 1 At. Chlornatrium und 1 At. Säure bildet sich mithin 1 At. Chlorwasserstoffsäure. Man hat also 733,55 Th. (= 1 At.) $NaCl^2$ gegen 613,64 Th. (= 1 At.) $\dot{H}\dddot{S}$ anzuwenden, d. h. $1\frac{1}{5}$ Th. Kochsalz gegen 1 Th. englische Schwefelsäure, wiewohl man auch hier, gleichwie bei der Salpetersäure, gern 2 At. Schwefelsäure nimmt.

Wollte man nun z. B. wissen, wieviel Wasser nöthig ist, um mit dem aus $1\frac{1}{5}$ Pfd. Kochsalz entwickelten Chlorwasserstoffgas eine Säure von 1,12 spec. Gew. (wie sie unter anderen die Preufsische Pharmacopöe vorschreibt) darzustellen, so mufs man wissen, dafs eine solche $24\frac{1}{2}$ p. C. Chlorwasserstoffgas und $75\frac{1}{2}$ p. C. Wasser enthält; dann ist die Rechnung folgende:

1 At. $NaCl^2 = 733,55$ Th. liefert 1 At. $H^2Cl^2 = 455,13$ Th., und diese erfordern 1402,5 Th. Wasser, um eine Säure von jener Concentration zu bilden, nach der Proportion:

$$24,5 : 75,5 = 455,13 : x \quad x = 1402,5.$$

Man bedarf also für 733,55 Th. Kochsalz 1402,5 Th. Wasser und gewinnt $1402,5 + 455,13 = 1857,63$ Th. wasserhaltige Salzsäure. Nun ist:

$$733,55 \text{ Th. } NaCl^2 : 1,2 \text{ Th. } NaCl^2 = 1402,5 \text{ Th. } \dot{H} : x$$
$$x = 2,3.$$

Man hat also 2,3 Pfd. Wasser in die Vorlage zu bringen und gewinnt alsdann 3,04 Pfd. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., nach der Proportion:

$$733,55\ NaCl^2 : 1857,63\ H^2Cl^2 : 1,2 \text{ Pfd. } NaCl^2 : x$$
$$x = 3,04 \text{ Pfd.}$$

Da die Chlorwasserstoffsäure indessen, streng genommen, nicht wasserfrei übergeht, sondern bei Anwendung von 2 At. Schwefelsäure 1 At. Wasser der letzteren frei wird, so müfste dies eigentlich in Abzug gebracht werden.

7. In welchem Verhältnifs wendet man Bleizucker und Schwefelsäure zur Destillation der Essigsäure an, und wieviel erhält man von dieser aus einem gegebenen Gewicht der ersteren?

Der Bleizucker ist $\dot{Pb}\bar{A} + 3\dot{H}$; die englische Schwefel-

säure ist $\dot{H}\ddot{S}$; die concentrirteste Essigsäure ist $= \dot{H}\bar{A}$ (wo $\bar{A} = C^4H^6O^3$).

1 At. Bleizucker bedarf 1 At. Schwefelsäure, um das in ihm enthaltene 1 At. Essigsäure zu liefern, nach dem Schema:

$$\dot{P}b + \bar{A};\ \dot{H}\ddot{S} = \dot{P}b\ddot{S};\ \dot{H}\bar{A}.$$

Der Bleizucker mufs also entwässert werden. Nun ist:

$$\left.\begin{array}{ll} \dot{P}b & = 1394{,}50 \\ C^4H^6C^3 & = \ \ 640{,}85 \end{array}\right\} 2035{,}35$$
$$\begin{array}{ll} 3\dot{H} & = \ \ \underline{337{,}44} \\ \dot{P}b\bar{A} + 3\dot{H} & = 2372{,}79. \end{array}$$

2372,79 Th. $\dot{P}b\bar{A} + 3\dot{H}$ sind also $= 2035{,}35$ Th. $\dot{P}b\bar{A}$.

$$\begin{array}{llcll} \ddot{S} & = 501{,}16 & \quad & C^4H^6O^3 & = 640{,}85 \\ \dot{H} & = \underline{112{,}48} & & \dot{H} & = \underline{112{,}48} \\ \dot{H}\ddot{S} & = 613{,}64 & & \dot{H}\bar{A} & = 753{,}33. \end{array}$$

2035,35 Th. entwässerter Bleizucker müssen folglich mit 613,64 Th. englischer Schwefelsäure destillirt werden, und liefern 753,33 Th. Essigsäurehydrat. Dieses Verhältnifs, auf 10 Pfd. krystallisirten = 8,58 Pfd. entwässerten Bleizucker[1]) reducirt, ist:

$$10 \text{ Pfd. } \dot{P}b\bar{A} + 3\dot{H} : 3{,}01 \text{ Pfd. } \dot{H}\ddot{S} = 3{,}7 \text{ Pfd. } \dot{H}\bar{A}.$$

8. **Wieviel reines kohlensaures Kali erhält man durch Verbrennen von 1 Pfd. Weinstein?**

Weinstein ist $\dot{K}\bar{T}^2 + \dot{H}$; 1 At. enthält 1 At. Kali, giebt also 1 At. $\dot{K}\ddot{C}$. Nun ist:

$$\begin{array}{rll} \dot{K} & = \ \ 589{,}92 & \\ 2C^4H^4O^5 & = 1656{,}72 & (2 \cdot 828{,}36) \\ \dot{H} & = \ \ \underline{112{,}48} & \\ \dot{K}\bar{T}^2 + \dot{H} & = 2359{,}12 & \end{array} \qquad \begin{array}{ll} \dot{K} & = 589{,}92 \\ \ddot{C} & = \underline{275{,}85} \\ \dot{K}\ddot{C} & = 865{,}77. \end{array}$$

2359,12 Th. (1 At.) Weinstein verwandeln sich also in 865,77 Th. (1 At.) kohlensaures Kali; 16 Unzen Weinstein geben also 5,87 Unzen = 5 Unzen 418 Gran des letzteren, nach der Proportion:

$$2359{,}12 : 865{,}77 = 16 : x \quad x = 5{,}87.$$

1) Nach der Proportion:

$$2372{,}79 : 2035{,}35 = 10 : x \quad x = 8{,}58.$$

9. Wieviel chlorsaures Kali erhält man aus 10 Pfd. kohlensaurem Kali, und wieviel Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure ist zur Entwickelung der nöthigen Menge Chlor erforderlich?

Die Theorie dieses Prozesses drückt folgendes Schema aus:

$$\begin{aligned} 6\dot{K}\ddot{C};\ 12Cl &= 5K + 10Cl = 5K\overline{C}l; \\ & 5O + 2Cl + \dot{K} = \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{C}l} \\ & 6\ddot{C}. \end{aligned}$$

Aus 6 At. Kali (oder $\dot{K}\ddot{C}$) entsteht also 1 At. chlorsaures Kali, neben 5 At. Chlorkalium. Nun ist:

$$\left.\begin{aligned} K &= 489{,}92 \\ O &= 100{,}00 \end{aligned}\right\}\ \dot{K} = 589{,}92$$

$$\left.\begin{aligned} 2Cl &= 442{,}65 \\ 5O &= 500{,}00 \end{aligned}\right\}\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{C}l} = 942{,}65$$

$$\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{C}l} = 1532{,}57$$

$$\left.\begin{aligned} K &= 489{,}92 \\ O &= 100{,}00 \end{aligned}\right\}\ \dot{K} = 589{,}92$$

$$\left.\begin{aligned} C &= 75{,}85 \\ 2O &= 200{,}00 \end{aligned}\right\}\ \ddot{C} = 275{,}85$$

$$\dot{K}\ddot{C} = 865{,}77.$$

6 Atome $\dot{K}\ddot{C}$ sind folglich $= 5194{,}62$, und diese geben 1532,57 Th. (1 At.) chlorsaures Kali. 10 Pfd. des ersteren werden also 2,95 Pfd. von letzterem, d. h. 2 Pfd. 15 Unzen 96 Gran liefern, nach der Proportion:

$$5194{,}62\ \dot{K}\ddot{C} : 1532{,}57\ \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{C}l} = 10 : x\ .\ x = 2{,}95.$$

Es ist nun die Frage: Wieviel Chlor ist zur Erzeugung nöthig, oder vielmehr: wieviel der Materialien, um die nöthige Menge Gas zu entwickeln?

Aus dem dritten und vierten Beispiel wissen wir, dafs, um 2 At. Chlor zu entwickeln, 1 At. $\ddot{Mn}$, 1 At. $Na\overline{C}l$ und 2 At. $\dot{\overline{H}}\dddot{S}$ erforderlich sind. Wir bedürfen aber 12 At. Chlor, folglich auch 6 At. $\ddot{Mn}$, 6 At. $Na\overline{C}l$ und 12 At. $\dot{\overline{H}}\dddot{S}$. Nun sind:

$$\begin{aligned} 6\ddot{Mn} &= 6 \cdot 545{,}89 = 3275{,}34 \\ 6Na\overline{C}l &= 6 \cdot 733{,}55 = 4401{,}30 \\ 12\dot{\overline{H}}\dddot{S} &= 12 \cdot 613{,}64 = 7363{,}68. \end{aligned}$$

Diese Mengen bedürfen wir bei Anwendung von 5194,62

Th. (6 At.) kohlensauren Kalis; wieviel also bei Anwendung von 10 Pfd. des letzteren?

5194,62 : 3275,34 = 10 : x x = 6,305
5194,62 : 4401,3 = 10 : x x = 8,473
5194,62 : 7363,68 = 10 : x x = 14,176.

Um also aus 10 Pfd. kohlensaurem Kali 2 Pfd. 15 Unzen 96 Gran chlorsaures Kali zu erhalten, bedarf man soviel Chlor, als ein Gemisch von 6,305 Pfd. = 6 Pfd. 4 Unzen 422 Gran Braunstein, 8,473 Pfd. = 8 Pfd. 7 Unzen 273 Gran Kochsalz und 14,176 Pfd. = 14 Pfd. 2 Unzen 392 Gran englische Schwefelsäure zu entwickeln vermag.

Anmerkung. Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, daſs man hier, wie in vielen anderen Fällen, die Materialien etwas vermehrt, damit der Erfolg um so sicherer sei. Braunstein ist oft kein ganz reines Mangansuperoxyd, Kochsalz ist feucht, Schwefelsäure enthält etwas mehr Wasser, als es sein sollte, und von dem in die Kalilösung geleiteten Chlor entweicht möglicherweise etwas, während andererseits ein Ueberschuſs nach vollendeter Operation nichts schadet.

10. Wieviel Jodkalium erhält man aus 1 Unze Jod? Oder: Wieviel Jod ist zur Darstellung von einer Unze Jodkalium nöthig?

1 At. Jodkalium besteht aus 1 At. Kalium und 2 At. (1 Aeq.) Jod, KJ. 2 At. Jod geben also 1 At. Jodkalium. Nun ist:

K = 489,92
2J = 1579,50
KJ = 2069,42.

Aus 1579,5 Th. Jod erhält man folglich 2069,42 Th. Jodkalium; wieviel aus 1 Unze?

1579,5 : 2069,42 = 1 : x x = 1,31.

Also 1,31 Unze = 1 Unze 149 Gran Jodkalium.

2069,42 Th. Jodkalium erfordern zu ihrer Entstehung (enthalten) 1579,5 Th. Jod; wieviel erfordert 1 Unze?

2069,42 : 1579,5 = 1 : x x = 0,763.

Also 0,763 Unzen = 366,24 Gran Jod.

11. In welchem Verhältniſs hat man kohlensaures Kali und Schwefel zusammenzuschmelzen, um daraus eine zur Darstellung der Schwefelmilch passende Hepar zu erzeugen?

Zur Darstellung der Schwefelmilch bedarf man der höchsten Schwefelungsstufe des Kaliums, KS^5. Ihre Bildung erklärt folgendes Schema:

$$3\dot{K}\ddot{C};\ 12S = 3\ddot{C};\ 2K + 10S = 2KS^5;$$

$$\left.\begin{matrix} 2S + 2O \\ \dot{K} \end{matrix}\right\} = \dot{K}\ddot{S}.$$

Indem also 3 At. Kali (kohlensaures Kali) auf 12 At. Schwefel wirken, bilden sich 2 At. fünffach Schwefelkalium und 1 At. unterschwefligsaures Kali. Man hat also beide Substanzen in dem Verhältnifs von 1 At. $\dot{K}\ddot{C}$ und 4 At. S anzuwenden.

Nun wiegt $\dot{K}\ddot{C} = 865{,}77$ (Beispiel 9.), $S = 201{,}16$, $4S$ also $= 4 \cdot 201{,}16 = 804{,}64$; man nimmt folglich 865,77 Th. von jenem gegen 804,64 Th. von diesem, oder auf 10 Pfd. kohlensaures Kali 9,3 Pfd. Schwefel, nach der Proportion:

$$865{,}77\ \dot{K}\ddot{C} : 806{,}64\ S = 10\ \text{Pfd.}\ \dot{K}\ddot{C} : x \quad x = 9{,}3.$$

Da leicht etwas Schwefel sich verflüchtigt, so wendet man gewöhnlich gleichviel von beiden an.

Wollte man nun wissen, wieviel Hepar sich bildet, und in welchem Verhältnifs sie Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali enthält, so ist dies leicht zu berechnen.

Sie enthält gegen 2 At. KS^5 1 At. $\dot{K}\ddot{S}$. Es ist aber:

K	$= 489{,}92$	$\dot{K}$	$= 589{,}92$
$5S$	$= 1005{,}80$	$2S$	$= 402{,}32$
KS^5	$= 1495{,}72$	$2O$	$= 200{,}00$
		$\dot{K}\ddot{S}$	$= 1192{,}24.$

Sie enthält also $2 \cdot 1495{,}72 = 2991{,}44$ Th. KS^5 gegen 1192,24 Th. $\dot{K}\ddot{S}$, und dies sind die Mengen, welche sich aus $3 \cdot 865{,}77 = 2597{,}31$ Th. (3 At.) $\dot{K}\ddot{C}$ und $12 \cdot 201{,}16 = 2413{,}92$ (12 At.) Schwefel erzeugen.

Wenn also aus 2597,31 Th. $\dot{K}\ddot{C}$ $2991{,}44 + 1192{,}24 = 4183{,}68$ Th. Hepar entstehen, wieviel entstehen aus 10 Pfd. $\dot{K}\ddot{C}$?

$$2597{,}31\ \dot{K}\ddot{C} : 4183{,}68 = 10\ \text{Pfd.}\ \dot{K}\ddot{C} : x \quad x = 16{,}1.$$

Also 16,1 Pfd. Hepar.

Diese 16,1 Pfd. enthalten 11,5 Pfd. KS^5 und $16{,}1 - 11{,}5 = 4{,}6$ Pfd. $\dot{K}\ddot{S}$. Denn man hat:

4183,68 Hepar : 2991,44 KS^5 = 16,1 Hepar : x x = 11,5.

Wollte man nun ferner wissen, wieviel Schwefelmilch diese 16,1 Pfd. Hepar bei der Zersetzung ihrer Auflösung mittelst einer Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, liefern, so ist der Prozefs folgender:

$$
\begin{array}{llllll}
2KS^5 & = 2K & + 10S & & & \\
\dot{K}\ddot{S} & = K & + 2S & + 3O & & \\
3H^2Cl^2 & = & & & 6H & + 6Cl \\
\hline
3KCl & = 3K & & & & + 6Cl \\
3\dot{H} & = & & 3O & + 6H & \\
12S & = & 12S & & &
\end{array}
$$

Indem also 2 At. KS^5 und 1 At. $\dot{K}\ddot{S}$ mit 3 At. HCl in Berührung kommen, bilden sich 3 At. KCl, 3 At. $\dot{H}$, und 12 At. S fallen nieder. Es wird folglich der ganze Schwefelgehalt der Hepar erhalten.

$$12S = 12 \cdot 201{,}16 = 2413{,}92 \text{ Th.}$$

Soviel Schwefel erhält man aus 4183,68 Th. Hepar (= 2 At. KS^5 + 1 At. $\dot{K}\ddot{S}$). Wieviel aus 16,1 Pfd. Hepar?

4183,68 Hepar : 2413,92 S = 16,1 Pfd. Hepar : x x = 9,3.

Also 9,3 Pfd. = 9 Pfd. $4\frac{4}{5}$ Unzen Schwefelmilch.

Anmerkung. Der Erfolg ist etwas anders als die Theorie angiebt, denn theils bildet sich in der Hepar Schwefelsäure, theils entweicht etwas Schwefelwasserstoffgas, so dafs man weniger Schwefel erhält.

12. In welchem Verhältnifs sind schwefelsaurer Baryt und Chlorcalcium zur Bereitung von Chlorbaryum zusammenzuschmelzen, und wieviel erhält man von diesem Salze?

Schema der Zersetzung:

$$BaO + \dddot{S};\ Ca + Cl^2 = Ba + Cl^2;\ CaO + \dddot{S}.$$

Man hat also 1 At. $\dot{Ba}\dddot{S}$ gegen 1 At. CaCl zu nehmen, und erhält 1 At. BaCl.

$$
\left.\begin{array}{r}
Ba = 856{,}88 \\
O = 100{,}00
\end{array}\right\} \dot{Ba} = 956{,}88
$$

$$
\left.\begin{array}{r}
S = 201{,}16 \\
3O = 300{,}00
\end{array}\right\} \dddot{S} = 501{,}16
$$

$$\dot{Ba}\dddot{S} = 1458{,}04.$$

Ca	$= 256{,}02$	Ba	$= 856{,}88$
$2\,Cl$	$= 442{,}65$	$2\,Cl$	$= 442{,}65$
$Ca\bar{Cl}$	$= 698{,}67$	$Ba\bar{Cl}$	$= 1299{,}53.$

Man wendet also 1458,04 Th. $\dot{Ba}\dddot{S}$ gegen 698,67 Th. $Ca\bar{Cl}$ an, und gewinnt 1299,53 Th. $Ba\bar{Cl}$.

Das krystallisirte Chlorbaryum, wie man es gewinnt, enthält indessen 2 At. Krystallwasser. Sein Atom wiegt folglich:

$$Ba\bar{Cl} = 1299{,}53$$
$$2\dot{\bar{H}} = 224{,}96 = 2 \cdot 112{,}48$$
$$\overline{1524{,}49.}$$

Man erhält also 1524,49 Th. krystallisirtes Chlorbaryum.

13. **Wieviel krystallisirtes kohlensaures Natron ist nöthig, um aus 1 Pfd. Alaun die Thonerde zu fällen?**

Alaun ist $\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{S}^3 + 24\dot{\bar{H}}$; krystallisirtes kohlensaures Natron ist $= \dot{Na}\ddot{C} + 10\dot{\bar{H}}$.

Da 1 At. Thonerde im Alaun mit 3 At. Schwefelsäure verbunden ist, so sind 3 At. Natron erforderlich, um an die Säure zu treten und die Thonerde abzuscheiden. Denn:

$$\dddot{\bar{Al}} + 3\dddot{S};\ 3\dot{Na}\ddot{C} = \dddot{\bar{Al}};\ 3\ddot{C};\ 3\dot{Na}\dddot{S}.$$

Nun wiegen:

$$\left.\begin{array}{l} 2\,Al = 342{,}33 \\ 3\,O = 300{,}00 \end{array}\right\} \dddot{\bar{Al}} = 642{,}33$$
$$\left.\begin{array}{l} K = 489{,}92 \\ O = 100{,}00 \end{array}\right\} \dot{K} = 589{,}92$$
$$4\dddot{S} = 2004{,}64$$
$$24\dot{\bar{H}} = 2699{,}50$$
$$1\ \text{At. Alaun} = \overline{5936{,}79.}$$

$$\left.\begin{array}{l} Na = 290{,}90 \\ O = 100{,}00 \end{array}\right\} \dot{Na} = 390{,}90$$
$$\ddot{C} = 275{,}85$$
$$10\dot{\bar{H}} = 1124{,}80$$
$$1\ \text{At.}\ \dot{Na}\ddot{C} + 10\dot{\bar{H}} = \overline{1791{,}55.}$$

3 At. des letzteren sind folglich = 5374,65.

Man hat also 5936,79 Th. Alaun durch 5374,65 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron zu zersetzen; 1 Pfd. Alaun mit-

hin durch 0,905 Pfd. = 14 Unzen $230\frac{1}{2}$ Gran, gemäfs der Proportion:

$$5936{,}79 \text{ Alaun} : 5374{,}65 \text{ kohlens. Natron} = 1 \text{ Pfd. Alaun} : x$$
$$x = 0{,}905.$$

14. **Wieviel Eisenvitriol erhält man durch Auflösen von einer Unze reinen Eisens in verdünnter Schwefelsäure?**

Eisenvitriol ist $= \dot{F}e\dddot{S} + 7\dot{H}$. 1 At. Eisen liefert folglich 1 At. dieses Salzes. Nun ist:

$$\left.\begin{array}{l} Fe = 339{,}21 \\ O = 100{,}00 \end{array}\right\} \dot{F}e = 439{,}21$$
$$\dddot{S} = 501{,}16$$
$$7\dot{H} = 787{,}36$$
$$\dot{F}e\dddot{S} + 7\dot{H} = 1727{,}73.$$

339,21 Th. (1 At.) Eisen verwandeln sich mithin in 1727,73 Th. (1 At.) Eisenvitriol. Eine Unze in wieviel?

$$339{,}21 : 1727{,}73 = 1 : x \quad x = 5{,}093.$$

1 Unze Eisen giebt 5,093 Unzen = 5 Unzen $44\frac{2}{3}$ Gran Eisenvitriol.

15. **Wieviel Zinkoxyd erhält man aus 8 Unzen krystallisirtem schwefelsaurem Zinkoxyd durch Fällung mit kohlensaurem Alkali und Glühen des Niederschlags?**

Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd ist $\dot{Z}n\dddot{S} + 7\dot{H}$. 1 At. desselben enthält (liefert) 1 At. Zinkoxyd. Nun ist:

$$\left.\begin{array}{l} Zn = 403{,}23 \\ O = 100{,}00 \end{array}\right\} \dot{Z}n = 503{,}23$$
$$\dddot{S} = 501{,}16$$
$$7\dot{H} = 787{,}36$$
$$\dot{Z}n\dddot{S} + 7\dot{H} = 1791{,}75.$$

1791,75 Th. des Salzes geben folglich 503,23 Th. Zinkoxyd. 8 Unzen geben wieviel?

$$1791{,}75 : 503{,}23 = 8 : x \quad x = 2{,}25.$$

Also 2,25 Unzen = $2\frac{1}{4}$ Unzen Zinkoxyd.

16. **Wieviel salpetersaures Silberoxyd liefert 1 Unze reinen Silbers durch Auflösen in Salpetersäure, Abdampfen und Schmelzen des Salzes?**

Salpetersaures Silberoxyd $= \dot{\mathrm{Ag}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$. 1 At. Ag verwandelt sich in 1 At. $\dot{\mathrm{Ag}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$. Nun ist:

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{Ag} = 1351{,}61 \\ \mathrm{O} = 100{,}00 \end{array}\right\} \dot{\mathrm{Ag}} = 1451{,}61$$

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} = 677{,}04$$

$$\dot{\mathrm{Ag}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} = 2128{,}65.$$

$$1351{,}61\ \mathrm{Ag} : 2128{,}65\ \dot{\mathrm{Ag}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} = 1 : x \quad x = 1{,}575.$$

Man erhält also 1,575 Unzen = 1 Unze 276 Gran salpetersaures Silberoxyd.

17. Wieviel weifser Präcipitat *(Hydrarg. ammon. muriat.)* wird aus 8 Unzen Quecksilberchlorid erhalten, wenn die Auflösung desselben bei Gegenwart von Salmiak mit kohlensaurem Natron, oder wenn sie unmittelbar durch Ammoniak gefällt wird?

Der dabei stattfindende Prozefs ist im ersten Fall:

2 Hy Cl	= 2 Hy + 4 Cl				
$\mathrm{NH^3HCl}$	=	2 Cl + 8 H + 2 N			
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{C}}$	=				Na + O + $\ddot{\mathrm{C}}$
Na Cl	=	2 Cl		+ Na	
$\dot{\mathrm{H}}$	=		2 H		+ O
H Cl; $\ddot{\mathrm{C}}$	=	2 Cl + 2 H			$\ddot{\mathrm{C}}$

$$\mathrm{Hy\,Cl + Hy\,NH^2 = 2\,Hy + 2\,Cl + 4\,H + 2\,N.}$$

Im zweiten Fall:

2 Hy Cl	= 2 Hy + 4 Cl	
$\mathrm{NH^3}$	=	6 H + 2 N
H Cl	=	2 Cl + 2 H

$$\mathrm{Hy\,Cl + Hy\,NH^2 = 2\,Hy + 2\,Cl + 4\,H + 2\,N}$$

Aus 2 At. Quecksilberchlorid entsteht folglich 1 At. Quecksilberchlorid-amid. Nun ist:

$$\begin{array}{rl} \mathrm{Hy} & = 1265{,}82 \\ 2\,\mathrm{Cl} & = 442{,}65 \\ \hline \mathrm{Hy\,Cl} & = 1708{,}47 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} 2\,\mathrm{Hy} & = 2531{,}64 \\ 2\,\mathrm{Cl} & = 442{,}65 \\ 4\,\mathrm{H} & = 24{,}96 \\ 2\,\mathrm{N} & = 177{,}04 \\ \hline \mathrm{Hy\,Cl + Hy\,NH^2} & = 3176{,}29. \end{array}$$

2 At. Hy Cl $= 2 \cdot 1708{,}47 = 3416{,}94$ liefern also 3176,29 weifsen Präcipitat; wieviel liefern 8 Unzen?

$$3416{,}94 : 3176{,}29 = 8 : x \quad x = 7{,}436.$$

Also 7,436 Unzen = 7 Unzen 209 Gran.

18. **Wieviel Goldschwefel erhält man aus 1 Pfd. Natriumsulfantimoniat** (sog. Schlippesches Salz)?

Die Zusammensetzung dieses Salzes stellt die Formel $\overset{\prime}{Na}{}^3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 18\dot{H}$ dar. 1 At. liefert (enthält) folglich 1 At. Goldschwefel. Nun ist:

$$\left.\begin{array}{l} 3Na = 872{,}70 \\ 3S = 603{,}48 \end{array}\right\} 3NaS = 1476{,}18$$

$$\left.\begin{array}{l} 2Sb = 1612{,}90 \\ 5S = 1005{,}80 \end{array}\right\} Sb^2S^5 = 2618{,}70$$

$$18\dot{H} = 2024{,}64$$

$$1 \text{ At. Salz} = 6119{,}52.$$

6119,52 Th. (1 At.) liefern 2618,7 Th. (1 At.) Antimonsulfid; wieviel liefert 1 Pfd.?

$$6119{,}52 : 2618{,}7 = 1 : x \quad x = 0{,}43.$$

Also 0,43 Pfd. = $6\frac{11}{12}$ Unzen Goldschwefel.

19. **Wieviel Essigäther mufs man aus 12 Unzen entwässerten essigsauren Natrons erhalten?**

Essigsaures Natron $= Na\bar{A}$ ($\bar{A} = C^4H^6O^3$).

Essigäther = essigsaures Aethyloxyd $= C^4H^{10}O + \bar{A}$.

1 At. von jenem giebt folglich 1 At. von diesem (beide enthalten 1 At. Essigsäure).

$$\begin{array}{l} Na = 390{,}90 \\ \bar{A} = 640{,}85 \\ \hline Na\bar{A} = 1031{,}75 \end{array} \qquad \left.\begin{array}{l} 4C = 303{,}40 \\ 10H = 62{,}40 \\ O = 100{,}00 \end{array}\right\} \dot{A}e = 465{,}80$$

$$\bar{A} = 640{,}85$$

$$\dot{A}e\bar{A} = 1106{,}65.$$

1031,75 Th. essigsaures Natron bilden also 1106,65 Th. Essigäther; wieviel bilden 12 Unzen?

$$1031{,}75 : 1106{,}65 = 12 : x \quad x = 12{,}9.$$

Also 12,9 Unzen Essigäther.

Wieviel englische Schwefelsäure und wieviel Alkohol von 0,815 spec. Gew. sind zur Darstellung nöthig?

Um 1 At. Alkohol ($C^4H^{12}O^2$) in Aether zu verwandeln, ist 1 At. Schwefelsäure erforderlich; es bildet sich 1 At. Aether. Um 1 At. Essigsäure freizumachen, ist gleichfalls 1 At. Schwefelsäure nöthig; folglich hat man 1 At. essigsaures Natron 1 At. Alkohol und 2 At. Schwefelsäure anzuwenden.

$$4C = 303{,}40 \qquad \dddot{S} = 501{,}16$$
$$12H = 74{,}83 \qquad \dot{H} = 112{,}48$$
$$2O = 200{,}00 \qquad \dot{H}\dddot{S} = 613{,}61$$
$$1 \text{ At. Alkohol} = 578{,}28.$$

Auf 1031,75 Th. (1 At.) $\dot{Na}\bar{A}$ kommen mithin 578,28 Th. (1 At.) Alkohol und 1227,28 Th. (2 At.) Schwefelsäurehydrat. Wieviel kommen auf 12 Unzen jenes Salzes?

$$1031{,}75 : 578{,}28 = 12 : x \quad x = 6{,}726$$
$$1031{,}75 : 1227{,}28 = 12 : x \quad x = 14{,}273.$$

Mithin kommen auf 12 Unzen wasserfreies essigsaures Natron nahe $6\frac{3}{4}$ Unzen Alkohol und $14\frac{1}{4}$ Unzen Schwefelsäure.

Die Quantität des Alkohols bezieht sich indessen auf wasserfreien Alkohol, während wir einen solchen von 0,815 spec. Gewicht anwenden, der nur 92 p.C. von jenem enthält. Wir haben also:

$$92 : 100 = 6{,}726 : x \quad x = 7{,}31.$$

Es sind folglich 7,31, d. h. nahe $7\frac{1}{3}$ Unzen eines 92 procentigen Alkohols erforderlich.

Dafs in der Wirklichkeit die Ausbeute an Aether etwas geringer sein werde, ist bei seiner Flüchtigkeit leicht erklärlich.

20. Wieviel Essigsäure liefert 1 Pfd. Alkohol von 0,815 spec. Gew. (92 p.C.) bei seiner Oxydation?

Der wichtige Prozefs der Essigbildung ist bekanntlich eine Oxydation des Alkohols, nach folgendem Schema:

$$C^4H^{12}O^2, O^4 = C^4H^6O^3; H^6O^3$$

d. h. 1 At. Alkohol nimmt 4 At. Sauerstoff auf, und bildet 1 At. Essigsäure und 3 At. Wasser. Nun ist

$$4C = 303{,}40 \qquad 4C = 303{,}40$$
$$12H = 74{,}88 \qquad 6H = 37{,}44$$
$$2O = 200{,}00 \qquad 3O = 300{,}00$$
$$1 \text{ At. Alkohol} = 578{,}28 \qquad 1 \text{ At. } \bar{A} = 640{,}84$$

578,28 Th. wasserfreien Alkohols liefern mithin 640,84 Th. wasserfreie Essigsäure.

1 Pfd. Alkohol von 92 p. C. ist aber = 0,92 Pfd. wasserfreier Alkohol. Wir haben daher:

$$578{,}28 : 640{,}84 = 0{,}92 : x \quad x = 1{,}02.$$

0,92 Pfd. wasserfreier = 1 Pfd. wasserhaltiger Alkohol verwandeln sich folglich in 1,02 Pfd. wasserfreie Essigsäure.

Da aber letztere im Grunde nur hypothetisch existirt, so zieht man es oft vor, zu berechnen, wieviel von einer Basis, z. B. von Kali als kohlensaures Salz davon würde gesättigt werden.

1 At. Essigsäure = 640,86 Th. sättigt 1 At. $\dot{K}\ddot{C}$ = 865,77 Th. (s. Beispiel 9.); wieviel sättigen 1,02 Pfd. von jener?

$$640{,}86 : 865{,}77 = 1{,}02 : x \quad x = 1{,}38,$$

d. h. 1,38 Pfd. kohlensaures Kali = 1 Pfd. 6,08 Unzen.

21. **Wieviel Alkohol und Kohlensäure liefert 1 Pfd. krystallisirter Rohrzucker bei der Gährung?**

1 At. krystallisirter Rohrzucker = $C^{12}H^{22}O^{11}$ nimmt 1 At. Wasser auf, und bildet 2 At. Alkohol und 4 At. Kohlensäure:

$$C^{12}H^{22}O^{11};\ H^2O = C^8H^{24}O^4;\ C^4O^8.$$

12 C =	910,20		
22 H =	137,28		
11 O =	1100,00	1 At. Kohlensäure	= 275,85
1 At. Rohrzucker =	2147,48	1 At. Alkohol	= 578,28

2147,48 Th. (1 At.) Rohrzucker liefern mithin 2 · 578,28 = 1156,56 Th. (2 At.) Alkohol und 4 · 275,85 Th. = 1103,4 Th. (4 At.) Kohlensäure. Wieviel liefert 1 Pfd?

$$2147{,}48 : 1156{,}56 = 1 : x \quad x = 0{,}538$$

$$2147{,}48 : 1103{,}4 = 1 : x \quad x = 0{,}514.$$

1 Pfd. krystallisirter Rohrzucker wird folglich 0,538 Pfd. wasserfreien Alkohol und 0,514 Pfd. Kohlensäure liefern.

Wieviel Kubikzoll beträgt diese Quantität Gas bei 15° C.?

1 Kubikzoll wiegt bei 0° 0,58128 Gran, d. h. fast $\frac{1}{2}$ Gran. 0,514 Pfd. sind = 3947,5 Gran. Es ist also:

$$0{,}58128 \text{ Gr.} : 1 \text{ Kbz.} = 3947{,}5 \text{ Gr.} : x \quad x = 6790.$$

0,514 Pfd. Kohlensäure sind also = 6790 Kubikzoll bei 0°. Wieviel bei 15°?

Da 1 Kubikzoll eines jeden Gases von 0° = $1 + 15 \cdot \frac{1}{266}$ bei

15^0 ist, und $\frac{6790}{266} = 26$, so nehmen 6790 Kubikzoll bei 15^0 einen Raum von $6790 + 15 \cdot 26$ Kubikzoll $= 7180$ Kubikzoll ein.

Anwendung der Stöchiometrie bei analytischen Operationen.

Wenn man die Analyse irgend einer chemischen Verbindung gemacht hat, so ist die nächste Frage: In welchem atomistischen Verhältnifs stehen ihre Bestandtheile? Die Rechnung mufs alsdann zeigen, dafs dieses Verhältnifs ein einfaches sei; denn die Verbindung nach bestimmten einfachen Verhältnissen ist eben der Charakter jeder chemischen Verbindung. Läfst die Rechnung kein einfaches Verhältnifs der Atomenanzahl der Bestandtheile sehen, so war die Analyse entweder unrichtig, oder der Gegenstand war keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge.

Deswegen sind eben die Gesetze der chemischen Proportionen der sichere Prüfstein für die Richtigkeit jedes analytischen Resultats, und man begreift, wie schwer es vor Entdeckung jener Gesetze den Chemikern gewesen sein müsse, sich von der Richtigkeit ihrer Analysen zu überzeugen. Im Grunde war eine strenge Controlle damals gar nicht möglich, weil eine Wiederholung der Arbeit, das einzige Mittel, nicht einmal ihre Richtigkeit zur Evidenz bringen konnte, indem die Methode möglicherweise einen constanten Fehler in sich schlofs.

Die Kunst der chemischen Analyse hat heutzutage einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht, den sie den vereinten Bemühungen vieler Chemiker verdankt. Niemand hat aber in diesem Felde mehr geleistet, als Berzelius, dessen analytische Arbeiten die stöchiometrischen Gesetze fest begründet haben, und deswegen stets als Muster dienen werden.

Wenn man die Bestandtheile einer Verbindung für sich quantitativ bestimmt hat, so sucht man die relative und absolute Anzahl ihrer Atome zu bestimmen, um ihre Zusammensetzung zu erhalten. Dies geschieht in allen Fällen ganz einfach dadurch, dafs man die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile durch die Atomgewichte dieser Bestandtheile dividirt. Die Quotienten müssen dann

in einem einfachen Verhältnifs zu einander stehen, so dafs der kleinste Quotient ein *communis divisor* für die übrigen ist, diese mithin Multipla von jenem darstellen.

Hierbei bemerkt man stets, dafs die einzelnen Quotienten nicht ganz genau in einem solchen Verhältnifs stehen, dafs allemal, wenn man mit dem kleinsten in die übrigen dividirt, ein Rest bleibt. Die Ursache ist die Unvollkommenheit des Versuchs; je geringer aber der Rest ist, um so richtiger war die Analyse.

Die Verbindungen zweiter und dritter Ordnung, d. h. die Amphidsalze, die Hydrate u. s. w. werden indessen ebenso leicht auf die Art berechnet, dafs man die Quantitäten des gemeinschaftlichen Elements (Sauerstoffs, Schwefels) für die einzelnen Glieder aufsucht. Diese Quantitäten müssen alsdann gleichfalls in einem einfachen Verhältnifs zu einander stehen.

Ist nun die relative und absolute Anzahl der Atome in einer Verbindung gefunden, so construirt man daraus ihre Formel, indem man dabei, der Analogie folgend, sich eine Ansicht von ihrer Constitution bildet

Aus der Formel berechnet man sodann ihre Zusammensetzung, d. h. die Quantitäten ihrer einzelnen Bestandtheile, für eine gewisse constante Summe, welche man in der Regel = 100 Theile setzt. Diese berechnete Zusammensetzung stellt man endlich der gefundenen gegenüber, und übersieht auf diese Art die Differenzen in den Quantitäten der einzelnen Bestandtheile, wie sie Versuch und Rechnung gegeben haben. Indem man hierbei die berechneten Mengen als die wahren ansieht, mufs man sich jedoch erinnern, dafs auch sie ursprünglich aus Versuchen, freilich aus möglichst einfachen und darum möglichst genauen, und von bewährten Autoritäten angestellten, herrühren.

Wir wollen nun eine Reihe von Analysen von künstlichen und natürlichen Verbindungen durchgehen, um daran die Gesetze der bestimmten Proportionen zu erläutern [1]).

1) Für die Berechnung dienen die am Schlusse des Werks befindlichen Tafeln, welche die Atomgewichte der einfachen Stoffe, die Atomgewichte und die procentische Zusammensetzung der wichtigsten Oxyde enthalten.

Kalihydrat. Nach der Analyse von Davy bestehen 100 Th. Kalihydrat aus 83 Th. Kali nnd 17 Th. Wasser.

Um die Anzahl der Atome von Kali und Wasser zu erfahren, haben wir die gefundenen Mengen durch ihre Atomgewichte zu dividiren. $\dot{K} = 589{,}92$; $\dot{H} = 112{,}48$.

$$\frac{83}{589{,}92} = 0{,}141 \qquad \frac{17}{112{,}48} = 0{,}151.$$

Die Anzahl der Kaliatome verhält sich mithin zur Anzahl der Wasseratome $= 141 : 151 = 1 : 1{,}007$, woraus man sieht, dafs sie eigentlich $= 1 : 1$ ist, und der Ueberschufs, der auf der Seite des Wassers liegt, von den Mängeln der Analyse herrührt.

1 At. Kali ist folglich mit 1 At. Wasser verbunden. Die Formel des Kalihydrats ist daher $= \dot{K}\dot{H}$.

Ganz dasselbe Resultat erhält man, wenn man die Sauerstoffmengen des Kalis und Wassers berechnet. 100 Th. Kali enthalten 16,95 Th. Sauerstoff; 100 Th. Wasser = 88,91 Th. Sauerstoff. Wir haben also

$$100\dot{K} : 16{,}95\,O = 83\dot{K} : x \qquad x = 14{,}06$$
$$100\dot{H} : 88{,}91\,O = 17\dot{H} : x \qquad x = 15{,}11$$

83 Th. $\dot{K}$ enthalten 14,06, und 17 Th. $\dot{H}$ enthalten 15,11 Th. Sauerstoff. Diesen Mengen sieht man es an, dafs sie eigentlich gleich grofs sein sollen, dafs also die Analyse nicht ganz vollkommen war. Enthält aber das Kali gerade soviel Sauerstoff als das damit verbundene Wasser, so ist 1 At. Kali mit 1 At. Wasser verbunden, weil 1 At. Kali 1 At. Sauerstoff, und 1 At. Wasser gleichfalls 1 At. Sauerstoff enthält. Wir sind also zu demselben Resultat wie vorher gelangt.

Welches ist nun die wahre Zusammensetzung des Kalihydrats?

Um sie zu finden, haben wir weiter nichts zu thun, als das Gewicht von 1 At. Kali zu dem Gewichte von 1 At. Wasser zu addiren; die Summe ist alsdann das Atomgewicht des Kalihydrats, und die Mengen beider Bestandtheile sind die, welche man bei der Analyse hätte finden müssen, wenn man soviel Kalihydrat analysirt hätte, als das Atomgew. desselben Gewichtstheile anzeigt.

1 At. Kali	=	589,92
1 - Wasser	=	112,48
1 At. Kalihydrat	=	702,40

In 702,4 Th. $\dot{K}\dot{H}$ sind 589,91 Th. $\dot{K}$ und 112,48 Th. $\dot{H}$ enthalten.

Um aber die Rechnung mit der Analyse direkt vergleichen zu können, berechnet man diese Mengen auf 100 Th. der Verbindung, nach den Proportionen:

$$702{,}4\,\dot{K}\dot{H} : 589{,}92\,\dot{K} = 100\,\dot{K}\dot{H} : x \quad x = 83{,}99$$

$$702{,}4\,\dot{K}\dot{H} : 112{,}48\,\dot{H} = 100\,\dot{K}\dot{H} : x \quad x = 16{,}01$$

Die Zusammensetzung von 100 Th. Kalihydrat ist mithin:

	nach dem Versuche:	Sauerstoff.	nach der Rechnung:	Sauerstoff.
Kali	83	14,06	83,99	14,23
Wasser	17	15,11	16,01	14,23
	100.		100.	

Schwefelsaure Magnesia. 100 Th. des gewöhnlichen krystallisirten Bittersalzes bestehen nach der Analyse von Gay-Lussac aus:

Magnesia	16,04
Schwefelsäure	32,53
Wasser	51,43
	100.

Wir haben auch hier wieder zunächst diese Mengen durch die zugehörigen Atomgewichte zu dividiren:

$$\dot{Mg} = 258{,}35;\ \dddot{S} = 501{,}16;\ \dot{H} = 112{,}48$$

$$\frac{16{,}04}{258{,}35} = 0{,}062 \quad \frac{32{,}53}{501{,}16} = 0{,}065 \quad \frac{51{,}43}{112{,}48} = 0{,}457.$$

Die Anzahl der Atome von Magnesia, Schwefelsäure und Wasser verhält sich also = 62 : 65 : 457, d. h. nahe 1 : 1 : 7, denn dies gäbe z. B. 62 : 65 : 434. Sie wird nicht = 1 : 1 : 8 sein, weil dies 62 : 62 : 496 geben würde, mehr abweichend von dem Versuche. Es sind also in dem Salze 1 At. $\dot{Mg}$, 1 At. $\dddot{S}$ und 7 At. $\dot{H}$ enthalten.

Die Berechnung der Sauerstoffmengen führt zu demselben Resultate. Denn

16,04 Magnesia	=	6,20	Sauerstoff
32,53 Schwefelsäure	=	19,47	-
51,43 Wasser	=	45,72	-

Wenn man nun 6,2, als kleinste Zahl, zum *communis divisor* für die übrigen wählt, so erhält man die Proportion: 6,2 : 19,47 : 45,72 = 1 : 3,1 : 7,3, so dafs man leicht bemerkt, das wahre Verhältnifs für den Sauerstoffgehalt von $\dot{Mg}$, $\dddot{S}$ und $\dot{H}$ müsse 1 : 3 : 7 sein. Da nun 1 At. Magnesia 1 At. Sauerstoff 1 At. Schwefelsäure 3 At. Sauerstoff, 1 At. Wasser 1 At. Sauerstoff enthält, so sind 1 At. $\dot{Mg}$, 1 At. $\dddot{S}$ und 7 At. $\dot{H}$ mit einander verbunden, wie wir es oben fanden.

Die Formel des Salzes ist also $\dot{Mg}\dddot{S} + 7\dot{H}$, und seine berechnete Zusammensetzung:

$\dot{Mg}$	=	258,35	16,70
$\dddot{S}$	=	501,16	32,40
$7\dot{H}$	=	787,36	50,90
Atomgew. des Salzes	=	1546,87	100.

Die letzten Zahlen (die procentische Zusammensetzung) ergeben sich aus den Proportionen:

$$1546,87 : 258,35 = 100 : x \quad x = 16,7$$
$$1546,87 : 501,16 = 100 : x \quad x = 32,4$$
$$1645,87 : 787,36 = 100 : x \quad x = 50,9$$

Schwefelantimon. Nach der Analyse von Berzelius besteht die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons aus

Antimon	72,8
Schwefel	27,2
	100.

Nun ist Sb = 806,45; S = 201,16.

$$\frac{72,8}{806,45} = 0,09 \qquad \frac{27,2}{201,16} = 0,135.$$

Die Anzahl der Antimon- und Schwefelatome steht folglich in dem Verhältnifs von 9 : 13,5 = 2 : 3. Es sind also in diesem Schwefelantimon 2 At. Antimon mit 3 At. Schwefel verbunden; es entspricht in seiner Zusammensetzung dem Oxyde, Sb^2O^3 oder $\dddot{Sb}$. Seine Formel ist daher Sb^2S^3 oder $\overset{'''}{Sb}$, und die berechnete Zusammensetzung:

2 At. Antimon	=	1612,90	72,77
3 - Schwefel	=	603,48	27,23
1 At. Schwefelantimon	=	2216,38	100.

Der Versuch hatte hier ein sehr genaues Resultat gegeben, weil es von dem berechneten erst in den Decimalstellen abweicht.

Albit. Tengström fand den Albit aus Finnland bestehend aus:

Kieselsäure	67,99
Thonerde	19,61
Natron	11,12
Kalk und Eisenoxyd	1,36
	100,08

$$\dddot{Si} = 577{,}31;\ \dddot{Al} = 642{,}33;\ \dot{Na} = 390{,}9.$$

$$\frac{67{,}99}{577{,}31} = 0{,}118 \quad \frac{19{,}61}{642{,}33} = 0{,}030 \quad \frac{11{,}12}{390{,}9} = 0{,}029.$$

118:30:19 ist aber offenbar $= 4:1:1$, weil dies $= 120:30:30$ sein würde. Der Albit enthält mithin 4 At. Kieselsäure, 1 At. Thonerde, 1 At. Natron.

Auch die Berechnung der Sauerstoffmengen führt zu diesem Resultat:

Kieselsäure	67,99	=	35,33	Sauerstoff
Thonerde	19,61	=	9,15	-
Natron	11,12	=	2,84	-

Setzt man den Sauerstoff im Natron = 1, so ist der in der Thonerde $= \frac{9{,}15}{2{,}84} = 3{,}2$, und der in der Kieselsäure $= \frac{35{,}33}{2{,}84} = 12{,}4$. Das wahre Verhältnifs ist hiernach ohne Zweifel $= 1:3:12$. Da nun 1 At. Sauerstoff auf 1 At. Natron, 3 At. Sauerstoff auf 1 At. Thonerde, und 12 At. Sauerstoff auf 4 At. Kieselsäure kommen, so enthält der Albit die Bestandtheile in diesem Verhältnifs, wie es auch zuvor schon sich ergeben hatte.

Es entsteht nun die Frage: welches ist die Formel, d. h. die Constitution einer solchen Verbindung? Zunächst bemerkt man, dafs eine Säure gegen zwei Basen vorhanden ist. Der Albit wird also ein kieselsaures Doppelsalz von Natron und

Thonerde sein. Während nun die Quantitäten dieser beiden Basen gegeben sind, ist dies nicht der Fall für die einer jeden zukommenden Quantität Kieselsäure. Es fragt sich also, wie die 4 At. derselben unter beide Basen zu vertheilen seien, und hier wären drei Fälle möglich, welche folgende Formeln bezeichnen:

$$\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}^3 \;-\; \dot{Na}\dddot{Si}^2 + \dddot{Al}\dddot{Si}^2 \;-\; \dot{Na}\dddot{Si}^3 + \dddot{Al}\dddot{Si}.$$

Der Albit könnte also sein entweder: neutrales kieselsaures Natron + neutrale kieselsaure Thonerde, oder: zweifach kieselsaures Natron + zweidrittel kieselsaure Thonerde, oder dreifach kieselsaures Natron + drittel kieselsaure Thonerde.

Die Erfahrung entscheidet hier nicht, weil wir nicht im Stande sind, den Albit oder irgend eine ähnliche Verbindung in die beiden Doppelsalze zu zerlegen, allein die einfachste und naturgemäfseste Annahme ist die, sich beide als neutrale Salze vorzustellen, und so verfährt man in ähnlichen Fällen immer. Wenn die Menge der Kieselsäure dazu hinreicht, so nimmt man stets an, dafs die einzelnen Basen Salze von gleichem Sättigungsgrade bilden.

Fügen wir schliefslich die berechnete Zusammensetzung für den Albit hinzu, so ist:

				in 100 Th.:
4 At.	Kieselsäure	=	2309,24	69,09
1 -	Thonerde	=	642,33	19,22
1 -	Natron	=	390,90	11,69
1 -	Albit	=	3342,47	100.

Rothgültigerz. Bonsdorf's Analyse des Rothgültigerzes von Andreasberg ergab:

Silber	58,949
Antimon	22,846
Schwefel	16,609
Erdige Theile	0,299
	98,703

$$Ag = 1351{,}61;\; Sb = 806{,}45;\; S = 201{,}16.$$

$$\frac{58{,}949}{1351{,}61} = 0{,}043 \quad \frac{22{,}846}{806{,}45} = 0{,}028 \quad \frac{16{,}609}{201{,}16} = 0{,}082.$$

Nun verhält sich 43 : 28 : 82 sehr nahe = 3 : 2 : 6, denn dies würde z. B. 42 : 28 : 84 geben. Das Mineral besteht mit-

hin aus 3 At. Silber, 2 At. Antimon und 6 At. Schwefel. Wir haben es hier mit einem Schwefelsalze zu thun, dessen Säure Schwefelantimon, dessen Basis Schwefelsilber ist. Nun erfordern 3 At. Silber 3 At. Schwefel und bilden 3 At. Schwefelsilber (3AgS); für die 2 At. Antimon bleiben mithin gleichfalls 3 At. Schwefel, so dafs das im Rothgültigerz enthaltene Schwefelantimon die niedrigste, dem Antimonoxyd proportionale Stufe, Sb^2S^3, sein mufs. Basis und Säure enthalten gleichviel Schwefel.

Auch hier kann man die Rechnung nach der für Sauerstoffverbindungen gewöhnlicheren Art und Weise ausführen, indem man die Quantitäten des Schwefels aufsucht, welche die gefundenen Mengen der Metalle zu ihrer Verbindung bedürfen. Die Summe des so berechneten Schwefelgehalts mufs dann mit dem gefundenen übereinstimmen.

Man weifs, dafs 87,04 Silber sich mit 12,96 Schwefel zu AgS, und 72,77 Antimon sich mit 27,23 Schwefel zu Sb^2S^3 verbinden; man hat folglich die Proportionen:

$$87{,}04 : 12{,}96 = 58{,}949 : x \quad x = 8{,}78$$
$$72{,}77 : 27{,}23 = 22{,}846 : x \quad x = 8{,}41$$

58,949 Silber erfordern 8,78 Schwefel und bilden 67,73 AgS; 22,846 Antimon erfordern 8,41 Schwefel und bilden 31,25 Sb^2S^3. Die Schwefelmengen in beiden sind offenbar gleich, woraus auch hier folgt, dafs 3 At. AgS mit 1 At. Sb^2S^3 verbunden sind.

Die Formel für eine solche Verbindung ist $3AgS + Sb^2S^3$ oder $\overset{'}{Ag}{}^3\overset{'''}{Sb}$, und ihre berechnete Zusammensetzung:

			in 100 Th.
3 At.	Silber	= 4054,83	58,98
2 -	Antimon	= 1612,90	23,46
6 -	Schwefel	= 1207,00	17,56
1 At.	$\overset{'}{Ag}{}^3\overset{'''}{Sb}$	= 6874,73	100.

Enthält eine Verbindung zwei oder mehr isomorphe Bestandtheile, so verfährt man wie gewöhnlich, indem man ihre Mengen durch die Atomgewichte dividirt. Hierauf addirt man ihre Quotienten, und behandelt die Summe wie den Quotienten eines einzigen Bestandtheils.

So z. B. besteht ein weifser **Augit** aus Finnland nach der Analyse von H. **Rose** aus:

Kieselsäure	54,64	$\frac{55,64}{577,31} = 0,095$		
Kalkerde	24,94	$\frac{24,94}{356,02} = 0,07$	⎫	
Talkerde	18,00	$\frac{18,00}{258,35} = 0,07$	⎬	0,142
Eisenoxydul	1,08	$\frac{1,08}{439,21} = 0,002$	⎭	
Glühverlust	2,00			
	100,66			

Man hat also 95 At. Säure gegen 142 At. Basis (indem man $\dot{C}a$, $\dot{M}g$, $\dot{F}e$ zusammen als eine Basis betrachtet); und da 95:142=2:3, so sind zwei Atome Kieselsäure mit 3 At. Basis vereinigt, $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$, ein Zweidrittel-Silikat, oder genauer

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a^3\\ \dot{M}g^3\\ \dot{F}e^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}^2,$$

wodurch nicht 3 At. von jeder einzelnen Basis, sondern von allen zusammen angezeigt sind, wie wir bei Erläuterung der Formeln (S. 165.) bereits bemerkten.

Die Rechnung beweist zugleich, dafs, abgesehen von der geringen Menge Eisenoxydul, Kalkerde und Magnesia zu gleichen Atomen vorhanden sind, so dafs man z. B. sagen kann, die Hälfte der Kalkerde sei hier durch Magnesia ersetzt, oder umgekehrt. Soll die Formel dies angeben, so mag man sie

$$\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{C}a^3\\ \frac{1}{2}\dot{M}g^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}^2$$

schreiben.

Auch hier ist es im Allgemeinen bequemer, die Rechnung mittelst des Sauerstoffgehalts anzustellen. Es ist nämlich:

54,64	Kieselsäure	=	28,35	Sauerstoff
24,94	Kalkerde	=	6,98	-
18,00	Talkerde	=	6,96	-
1,08	Eisenoxydul	=	0,24	-

Der Sauerstoffgehalt der drei isomorphen Basen 6,98+6,96

$+0,24=14,18$ ist gerade die Hälfte von demjenigen der Kieselsäure. Auch hieraus folgt wieder, dafs der Augit ein Zweidrittel-Silikat sei, und beiläufig bemerkt man, dafs Kalkerde und Magnesia gleichviel Sauerstoff enthalten, also im Verhältnifs gleicher Atome zugegen sind.

Bei Aufstellung der Formel des Albits bemerkten wir schon, welcher Annahme man unter den möglichen den Vorzug gebe. Trifft aber der Fall ein, dafs die Menge der Säure und der Basen von der Art ist, dafs die beiden einfachen Salze des Doppelsalzes nicht auf gleicher Sättigungsstufe stehen können, so vertheilt man die Säure so unter die Basen, dafs die stärkere Basis mehr Säure erhält als die schwächere, weil ein solches Verhältnifs dem wahren Vorgang bei der Bildung des Salzes am meisten entspricht.

Gesetzt z. B., die Sauerstoffmengen von Kieselsäure, Thonerde und Natron verhielten sich in einer Verbindung wie $7:2:1=21:6:3$, so hätte man 7 At. Kieselsäure, 2 At. Thonerde und 3 At. Natron, und man könnte daraus folgende beiden Formeln:

$$\dot{\mathrm{Na}}^3\dddot{\mathrm{Si}}+2\dddot{\mathrm{Al}}\dddot{\mathrm{Si}}^3 \text{ oder } 3\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{Si}}+2\dddot{\mathrm{Al}}\dddot{\mathrm{Si}}^2,$$

bilden, d. h. die Verbindung könnte sein: drittelkieselsaures Natron + neutrale kieselsaure Thonerde, oder neutrales kieselsaures Natron + zweidrittelkieselsaure Thonerde. Aber nur die letzte Formel wird man zulassen dürfen, weil in der ersten die schwächere Basis, die Thonerde, mit mehr Säure verbunden sein würde als die stärkere Basis, das Natron, was den Verwandtschaftsregeln zuwider ist.

Fluorwasserstoffsäure. Ihre Zusammensetzung läfst sich natürlich nicht direkt ermitteln, weil man das Fluor für sich nicht kennt. Doch geschieht dies indirekt unter der Annahme, dafs sie der Chlorwasserstoffsäure analog zusammengesetzt sei, und dafs das Fluor überhaupt die Rolle eines Salzbilders spielt.

100 Th. Fluorcalcium verwandeln sich, mit Schwefelsäure erhitzt, nach Berzelius, in 175 Th. schwefelsaure Kalkerde. Diese ist $=\dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{S}}$, während 1 At. Fluorcalcium, analog dem Chlorcalcium, aus 1 At. Calcium und 2 At. Fluor besteht. Aus

1 At. $CaFl$ mufs also 1 At. $\dot{C}a\dddot{S}$ hervorgehen. Nun wiegt 1 At. $\dot{C}a\dddot{S}$ 857,18, denn es ist:

$$\begin{aligned} \dot{C}a &= 356{,}02 \\ \dddot{S} &= \underline{501{,}16} \\ \dot{C}a\dddot{S} &= 857{,}18 \end{aligned}$$

Das Atomgew. des Fluorcalciums ergiebt mithin die Proportion:

$$175\,\dot{C}a\dddot{S} : 100\,CaFl = 857{,}18\,\dot{C}a\dddot{S} : x \quad x = 489{,}92.$$

1 At. $CaFl$ wiegt folglich 489,92. Zieht man davon das Gewicht von 1 At. Calcium ab, so bleibt das Gewicht von 2 At. Fluor

$$\begin{aligned} CaFl &= 489{,}92 \\ Ca &= \underline{256{,}01} \\ 2\,Fl &= 233{,}9 \end{aligned}$$

1 At. Fluor wiegt folglich $\frac{233{,}9}{2} = 116{,}95.$

Ist nun 1 At. Fluorwasserstoffsäure, analog der Chlorwasserstoffsäure, $= H^2 Fl^2$, so ist ihre Zusammensetzung folgende:

2 At.	Wasserstoff	= 12,48
2 -	Fluor	= 233,90
1 At.	Fluorwasserstoffsäure	= 246,38

Da nun:

$$246{,}38 : 12{,}48 = 100 : 5{,}07$$
$$246{,}38 : 233{,}9 = 100 : 94{,}33$$

so bestehen 100 Th. Fluorwasserstoffsäure aus 5,07 Th. Wasserstoff und 94,93 Th. Fluor.

Sauerstoffgehalt des Braunsteins. Eine der wichtigsten technisch-chemischen Analysen ist die Prüfung des Braunsteins auf seinen Sauerstoffgehalt, wegen der Anwendung dieses Körpers zur Darstellung des Chlors, des Chlorkalks u. s. w. Unter den verschiedenen Methoden heben wir zwei wegen ihres theoretischen Interesses hervor.

1. Man erhitzt den Braunstein mit Chlorwasserstoffsäure, und läfst das sich entwickelnde Chlor von einer Auflösung von Chlorbaryum absorbiren, welche zuvor mit schwefliger Säure gesättigt worden ist. Dabei entsteht schwefelsaurer Baryt, aus dessen Menge man die Quantität des Chlors, oder

des Sauerstoffs, welchen der Braunstein geben würde, oder des Gehalts an Mangansuperoxyd überhaupt berechnen kann.

1 At. Mangansuperoxyd enthält 2 At. Sauerstoff, von denen er jedoch höchstens nur 1 At. verlieren kann (z. B. durch Erhitzen mit Schwefelsäure), und liefert 2 At. Chlor (Vergl. Beispiel 3. S. 342.). Diese 2 At. Chlor verwandeln, mit Hülfe von 1 At. Wasser, 1 At. schweflige Säure, $\ddot{S}$, in 1 At. Schwefelsäure, welche dann, mit Hülfe eines zweiten Atoms Wasser, 1 A. schwefelsauren Baryt bildet. Für jedes Atom $\dot{Ba}\dddot{S}$, welches sich bildet, mufsten also 2 At. freies Chlor vorhanden sein, d. h. es mufste 1 At. $\ddot{Mn}$ zersetzt werden. Folgendes Schema zeigt diesen Prozefs

$$Ba + Cl^2;\ S + O^2;\ H^4O^2;\ Cl^2 = BaO + SO^3;\ H^4Cl^4.$$

Nun wiegt

$$\dot{Ba} = 956{,}88$$
$$\dddot{S} = 501{,}16$$

$$\dot{Ba}\dddot{S} = 1458{,}04 \quad \ddot{Mn} = 545{,}89 \quad 2\,Cl = 442{,}65$$

1458,04 Th. (1 At.) schwefelsaurer Baryt verdanken also ihre Entstehung der Gegenwart von 545,89 Th. (1 At.) Mangansuperoxyd oder 442,65 Th. (2 At.) Chlor.

Wenn man folglich 10 Gran reines Mangansuperoxyd anwendet, so mufs man daraus 26,7 Gran schwefelsauren Baryt erhalten, weil

$$545{,}89 : 1458{,}04 : 10 : x \quad x = 26{,}7.$$

Ferner müssen diese 10 Gran Braunstein 8,19 Gran Chlor liefern, weil

$$545{,}89 : 442{,}65 = 10 : x \quad x = 8{,}19.$$

Endlich ist der dem Chlor äquivalente Sauerstoffgehalt von 10 Gran Braunstein (1 At., die Hälfte des ganzen Gehalts) = 1,83 Gran, weil

$$545{,}89 : 100 = 10 : x \quad x = 1{,}83.$$

Nun werden 10 Gran eines Braunsteins, welcher, wie häufig der Fall, nicht reines Superoxyd ist, sondern Manganoxyd, Wasser oder fremde Beimengungen enthält, weniger als 26,7 Gran schwefelsauren Baryt liefern; immer wird man aber aus der erhaltenen Menge die Quantität Chlor oder Sauer-

stoff, welche ein solcher Braunstein enthält, in der angeführten Art leicht berechnen können.

2. Man digerirt den Braunstein mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und einer gewogenen Menge reinen Kupferblechs, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Aus dem Gewichtsverlust des Kupfers ergiebt sich die Quantität des Chlors, Sauerstoffs und Superoxyds.

Aus 1 At. $\ddot{M}n$ werden 2 At. Chlor frei; diese verbinden sich mit 2 At. Kupfer zu 1 At. Kupferchlorür (€u€l).

Es lösen sich also 2 At. Kupfer (791,4 Th.) auf, wozu 2 At. Chlor (442,65 Th.) oder, wenn man will, 1 At. Sauerstoff (100 Th.) oder 1 At. Mangansuperoxyd (545,89 Th.) gehören.

Wenn man nun 10 Gran reines Superoxyd zu dem Versuche angewandt hätte, so müssen sich 14,5 Gran Kupfer aufgelöst haben, denn es ist:

$$545{,}89\ (1\ \text{At.}\ \ddot{M}n) : 791{,}4\ (2\ \text{At.}\ Cu) = 10 : x \quad x = 14{,}5,$$

und diese 14,5 Gran werden 8,1 Gran Chlor, oder 1,83 Gran Sauerstoff entsprechen, weil

$$791{,}4 : 442{,}65 = 14{,}5 : x \quad x = 8{,}1$$
$$791{,}4 : 100 = 14{,}5 : x \quad x = 1{,}83.$$

Wenn aber bei Anwendung von 10 Gran Braunstein sich weniger, z. B. nur 12 Gran Kupfer, aufgelöst hätten, so geht zunächst daraus hervor, dafs ein solcher Braunstein kein reines Mangansuperoxyd sein kann. Da nun

$$791{,}4\ (2\,Cu) : 545{,}89\ (\ddot{M}n) = 12 : x \quad x = 8{,}28,$$

so hat man in diesen 10 Gran Braunstein nur 8,28 Gran reines Mangansuperoxyd.

Chlorgehalt des Chlorkalks. Eine sehr zweckmäfsige Methode, den Chlorkalk auf seinen Gehalt an Chlor zu prüfen, welche Otto neuerlich in Vorschlag gebracht hat, besteht darin, die Quantität schwefelsaures Eisenoxydul auszumitteln, welche von einem gegebenen Gewicht Chlorkalk in Oxydsalz verwandelt wird. Für je 2 At. Eisenoxydul, welche in Eisenoxyd verwandelt werden, sind 2 At. Chlor nöthig, denn 2 At. Eisenoxydul bestehen aus 2 At. Eisen + 2 At. Sauerstoff; zur Oxydation zu $Fe^2 + O^3$ gehört folglich noch 1 At. Sauerstoff, dessen Aequivalent 2 At. Chlor sind.

2 At.	Eisenoxydul	=	$Fe^2 + O^2$
1 -	Wasser	=	$O + H^2$
2 -	Chlor	=	Cl^2
1 At.	Eisenoxyd	=	$Fe^2 + O^3$
1 -	Chlorwasserstoffsäure	=	$H^2 + Cl^2$

1 At. schwefelsaures Eisenoxydul ($\dot{Fe}\dddot{S} + 7\dot{H}$) enthält 1 At. Eisenoxydul, und wiegt 1727,73, denn:

$$\begin{aligned} \dot{Fe} &= 439{,}21 \\ \dddot{S} &= 501{,}16 \\ 7\dot{H} &= 787{,}36 \\ \hline &\quad 1727{,}73. \end{aligned}$$

1727,73 Th. Eisenvitriol (1 At.) entsprechen mithin (sind äquivalent) 221,3 Th. (1 At.) Chlor; oder für jede 100 Th. bei der Probe verbrauchten Eisenvitriols kommen 12,8 Th. Chlor in Rechnung, weil

$$1727{,}73 : 221{,}3 = 100 : x \quad x = 12{,}8.$$

Wären z. B. zur Oxydation von 100 Gran Eisenvitriol gerade 100 Gr. Chlorkalk verbraucht worden, so würden darin 12,8 Gran freies Chlor enthalten sein, d. h. 12,8 p.C.

Stöchiometrische Berechnung organischer Analysen.

Die Grundsätze, welche dieser Berechnung zum Grunde liegen, sind genau dieselben, wie sie im Vorigen entwickelt wurden. Hat die Analyse die relativen Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (Stickstoff) in einer Substanz kennen gelehrt, so ergiebt die Division mit den Atomgewichten dieser Stoffe die relative Anzahl ihrer Atome.

Da indessen die Constitution organischer Körper im Allgemeinen noch sehr wenig bekannt ist, so ist es oft nicht leicht, oft selbst unmöglich, über die absolute Anzahl der elementaren Atome in dem zusammengesetzten Atom, d. h. über das Gewicht dieses letzteren, Aufschlufs zu erhalten, wie schon in einem früheren Abschnitt (Constitution organischer Verbindungen) gezeigt wurde. Wenn es aber möglich ist, das Atomgewicht einer solchen Verbindung zu bestimmen, so ist

diese Bestimmung gleichsam das zweite Moment einer organischen Analyse.

Bei unorganischen Verbindungen fanden wir in dieser Hinsicht wenig Schwierigkeiten, weil man über die Natur ihrer näheren Bestandtheile kaum zweifelhaft ist, und weil die Mehrzahl der letzteren in dem Verhältnifs von Säure und Basis steht, so dafs mit Hülfe gewisser Annahmen sich leicht ermitteln läfst, wie grofs ihr Atomgewicht sei.

Deswegen ist die Bestimmung des Atomgewichts auch bei solchen organischen Verbindungen leicht, welche sich entschieden wie Säure oder Basis verhalten; schwierig ist sie bei denjenigen, welche sich mit anderen Körpern in mehrfachen Verhältnissen verbinden, ohne dafs man leicht entscheiden könnte, welche Verbindung die neutrale sei; unmöglich ist sie bei denen, welche sich nicht mit anderen Körpern von bekannter Constitution vereinigen (sogenannte indifferente Stoffe).

Wählen wir nun einige Beispiele für die Bestimmung der relativen und absoluten Anzahl von Atomen in organischen Verbindungen.

Weinsteinsäure. 100 Th. krystallisirte Weinsteinsäure, auf die bekannte Art mit Kupferoxyd verbrannt, haben 117,3 Th. Kohlensäure und 35,9 Th. Wasser gegeben. Nun enthalten:

275,85	Kohlensäure	75,85	Kohlenstoff
112,48	Wasser	12,48	Wasserstoff,

und es ist daher:

$$275{,}85 : 75{,}85 = 117{,}3 : x \quad x = 32{,}25$$
$$112{,}48 : 12{,}48 = 35{,}9 : x \quad x = 3{,}98$$

d. h. 117,3 Th. Kohlensäure enthalten 32,25 Kohlenstoff, und 35,9 Th. Wasser enthalten 3,98 Wasserstoff. Das an 100 Fehlende ist Sauerstoff. Wir haben also in der krystallisirten Weinsteinsäure:

Kohlenstoff	32,25
Wasserstoff	3,98
Sauerstoff	63,77
	100.

Nun ist das Atomgew. von $C = 75{,}85$, $H = 6{,}24$, $O = 100$, und $\frac{32{,}25}{75{,}85} = 0{,}42$; $\frac{3{,}98}{6{,}24} = 0{,}64$; $\frac{63{,}77}{100} = 0{,}64$; d. h. die An-

zahl der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome verhält sich $= 42 : 64 : 64 = 1 : 1{,}5 : 1{,}5 = 2 : 3 : 3$.

Die Elementaranalyse hat also gelehrt, dafs in der krystallisirten Weinsteinsäure das Verhältnifs der Atomenanzahl der Bestandtheile $= 2 : 3 : 3$ ist. Ist dies nun aber auch zugleich ihre wahre, absolute Anzahl? Ist die Säure $= C^2H^3H^3$, oder vielleicht $C^4H^6O^6$? in welchem letzteren Fall ihr Atom doppelt so schwer sein würde.

Die nächste Frage indessen, welche zu beantworten ist, betrifft einen Wassergehalt der Säure. Bekanntlich verlieren die Krystalle der Weinsteinsäure beim Erhitzen kein Krystallwasser, dessenungeachtet könnten sie chemisch gebundenes Wasser enthalten, welches nur durch Basen ausgetrieben wird. In der That findet man, dafs 100 Th. Weinsteinsäure, mit Bleioxyd erhitzt, 11,85 p. C. Wasser verlieren, dessen Sauerstoff $\frac{1}{6}$ des ganzen Sauerstoffgehalts der krystallisirten Säure ist, so dafs gegen 1 At. Sauerstoff im Wasser 5 At. Sauerstoff in der wasserfreien Säure enthalten sind.

Das Atomgewicht der Säure wird aus ihren wasserfreien neutralen Salzen, z. B. mit Bleioxyd oder Silberoxyd, auf die Art bestimmt, wie wir S. 274. gezeigt haben. Man findet es $= 828{,}36$, d. h. = der Summe von 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff, wozu in der krystallisirten Säure noch 1 At. chemisch gebundenes Wasser kommt. Man hat daher:

4 At. Kohlenstoff	= 303,40	4 At. Kohlenstoff	= 303,40
4 - Wasserstoff	= 24,96	6 - Wasserstoff	= 37,44
5 - Sauerstoff	= 500,00	6 - Sauerstoff	= 600,00
1 At. wasserfr. Weinsteins.	= 828,36	1 At. kryst. Weinsteins.	= 940,84

Das Erstere wird mithin durch $C^4H^4O^5 = \bar{T}$, das Letztere durch $\dot{H} + C^4H^4O^5 = \dot{H}\bar{T}$ bezeichnet.

Brucin. Im Gegensatz zur Weinsteinsäure wählen wir eine Pflanzenbase, also eine stickstoffhaltige Substanz.

In dem bei 130° getrockneten Brucin fand Liebig durch Verbrennung mit Kupferoxyd 70,88 p. C. Kohlenstoff und 6,66 p. C. Wasserstoff (das Detail übergehen wir; es würde nur eine Wiederholung des Früheren sein).

0,189 grm. wurden ferner, um ihren Gehalt an Stickstoff

zu bestimmen, von Varrentrapp und Will mit Kalihydrat und Kalk geglüht, wobei sich der Stickstoff gänzlich in Ammoniak verwandelt, welches, in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, mit Platinchlorid gefällt wurde. Endlich wurde der Niederschlag geglüht, und dadurch 0,1025 metallisches Platin erhalten. Welcher Menge Stickstoff entspricht dies?

1 At. (Aeq.) Ammoniak (NH^3) enthält 2 At. Stickstoff; es bildet mit 1 At. HCl 1 At. Salmiak (NH^4Cl); 1 At. dieses Salzes, mit Platinchlorid ($PtCl^2$) gefällt, liefert 1 At. Ammoniumplatinchlorid ($PtCl^2 + NH^4Cl$), und dies enthält 1 At. Platin gegen 2 At. (1 Aeq.) Stickstoff. 1233,5 Th. (= 1 At.) Platin zeigen also 177,04 Th. (= 2 At.) Stickstoff an. Wir haben also:

$$1233{,}5\ Pt : 177{,}04\ N = 0{,}1025\ Pt : x \quad x = 0{,}01471.$$

In 0,189 grm. Brucin sind folglich 0,01471 Stickstoff enthalten, entsprechend 7,78 p. C. Die Zusammensetzung des Brucins ist daher nach diesen Versuchen:

Kohlenstoff	70,88
Wasserstoff	6,66
Stickstoff	7,78
Sauerstoff	14,68
	100.

Durch Division mit den zugehörigen Atomgewichten ergiebt sich das Verhältnifs der Atomenanzahl von diesen Elementen = 44 : 50 : 4 : 7, denn danach würde man haben:

				in 100:
44	At.	Kohlenstoff	= 3363,1	71,12
50	-	Wasserstoff	= 311,9	6,60
4	-	Stickstoff	= 354,1	7,48
7	-	Sauerstoff	= 700,0	14,80
1	-	Brucin	= 4729,1	100.

Es entsteht nun die Frage: Ist das Atomgewicht des Brucins in der That = 4729,1, oder ist es vielleicht das Doppelte dieser Zahl? Ueberhaupt ist es bei Untersuchung von Substanzen, deren zusammengesetztes Atom eine so grofse Anzahl elementarer Atome enthält, unumgänglich nothwendig, diese Anzahl durch die Bestimmung des Atomgewichts zu controlliren.

Das gewöhnliche Mittel, das Atomgewicht einer Basis zu ermitteln, besteht in Bestimmung der Menge, welche nöthig ist, um mit 1 At. einer Säure ein neutrales Salz zu liefern. Es ist indessen, wie nicht selten, so auch bei den Salzen der Pflanzenbasen kaum möglich, den Neutralitätszustand der Salze zu erkennen, weil viele, die offenbar neutral sind, sauer reagiren, andere, die jedenfalls basisch sind, eine neutrale Reaktion zeigen.

Nun hat Liebig gefunden, dafs die salzsauren Salze der Pflanzenbasen sich sämmtlich mit Platinchlorid zu wasserfreien Doppelsalzen vereinigen, sich mithin so wie z. B. das Ammoniak verhalten. Glüht man eine bestimmte Menge eines solchen Doppelsalzes, so bleibt eine Quantität metallischen Platins zurück, aus der man das Atomgewicht des Doppelsalzes berechnen kann. Zieht man von diesem das Atomgewicht des Platinchlorids ab, so bleibt das Atomgewicht des salzsauren Salzes, und zieht man von diesem wiederum das Atomgewicht der Salzsäure ab, so bleibt das Atomgewicht der Basis selbst.

Varrentrapp und Will erhielten nun aus 0,889 grm. Brucinplatinchlorid 0,1475 Platin. Wie grofs ist das Atomgewicht des Doppelsalzes?

Da 1 At. desselben 1 At. Platin enthält, so ist:

$$0{,}1475 \text{ Pt} : 0{,}889 \text{ Doppelsalz} = 1233{,}5 \text{ (1 At.) Pt.} : x$$
$$x = 7433{,}2.$$

1 At. Brucinplatinchlorid wiegt also 7433,2. Nun wiegt 1 At. Platinchlorid ($PtCl^2$) 2118,8. Es bleibt also $7433{,}2 - 2118{,}8 = 5314{,}4$ für das Gewicht eines Atoms salzsauren Brucins. 1 At. Salzsäure (HCl) ist $= 455{,}13$, und $5314{,}4 - 455{,}13 = 4859{,}27$ ist das Atomgewicht des Brucins.

Da die Rechnung 4729 gegeben hatte, so sieht man daraus, dafs in der That 1 At. Brucin $= C^{44}H^{50}N^4O^7$ ist.

Die atomistische Zusammensetzung einer flüchtigen Verbindung kann durch die Bestimmung des spec. Gewichts im Gaszustande controllirt werden, weil, wie wir früher sahen, das Gewicht von 1 Vol. des Gases entweder gleich dem Gewicht eines Atoms oder ein Multiplum desselben ist. (Vergl. S. 189 u. s. w.)

Indirekte Analyse.

Um die Richtigkeit einer Analyse zu prüfen, oder um die Quantitäten zweier Körper zu bestimmen, welche durch Reagentien nicht gut getrennt werden können, bedient man sich eines arithmetischen Verfahrens, welches von Richter herrührt, und das man mit dem Namen der indirekten Analyse bezeichnen kann.

Wenn man es z. B. mit zwei Basen zu thun hat, sei es an und für sich, oder in einem Doppelsalze an eine Säure gebunden, so bindet man sie an eine Säure, mit denen sie leicht neutrale Salze geben, bestimmt die Quantität des Salzgemenges, und bindet sie sodann an eine andere Säure. Aus dem Gewicht des Salzgemenges von beiden Säuren findet man dann durch Rechnung das Gewicht beider Basen.

Nennen wir die zu suchende Menge der einen Basis B', die der anderen Basis B''. Ferner sei das Gewicht der Salzmenge mit der Säure $A' = m$, das mit der Säure $A'' = n$. So sind m und n bekannte Gröfsen, B' und B'' die unbekannten, gesuchten.

In m sind zwei Salze enthalten, das eine gebildet aus der unbekannten Menge B' der einen Basis und der Säure A', das andere gebildet aus der gleichfalls unbekannten Menge B'' der anderen Basis mit derselben Säure A'. Und Gleiches findet in n statt.

Nun verhält sich die Menge eines Salzes zur Menge der darin enthaltenen Basis wie das Atomgewicht des Salzes zu dem Atomgewicht dieser Basis. Nennt man das Atomgewicht der Basis $B' = M$, das des A'sauren Salzes von $B' = N$, und die Menge dieses Salzes $= aB'$, so ist:

$$N : M = aB' : B', \text{ d. h. } \frac{N}{M} = \frac{aB'}{B'} = a.$$

Dies a ist folglich eine bekannte Gröfse, da N und M bekannt sind.

Ebenso sei die Menge des A'sauren Salzes von $B'' = a'$, die des A''sauren Salzes von $B' = b$, und die des A''sauren Salzes von $B'' = b'$, so ist:

$$aB' + a'B'' = m$$
$$bB' + b'B'' = n.$$

Daraus ergiebt sich:

$$B' = \frac{m b' - n a'}{a b' - a' b}; \quad B'' = \frac{n a - m b}{a b' - a' b}.$$

Beispiel. Man habe Kali und Natron, deren relative Mengen so wenig als ihr Gesammtgewicht bekannt sind. Man soll beides finden. So ist die zu suchende Menge Kali $= B'$, die zu suchende Menge Natron $= B''$; das Gesammtgewicht beider folglich $= B' + B''$.

Man verwandelt diese Alkalien in neutrale schwefelsaure Salze; gesetzt, man habe 3,9309 grm. derselben erhalten.

Man entferne die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, den etwanigen Barytüberschufs durch ein wenig kohlensaures Ammoniak, und erhalten nach dem Abdampfen und Glühen an Chlormetallen 3,3044 grm.

Es ist also $m = 3,9309$, $n = 3,3044$.

Das Atomgewicht von $\dot{K}$ ist $= 589,92$ (M), das von $\dot{K}\dddot{S}$ $= 1091,08$ (N), so ist $\frac{1091,08}{589,92} = 1,8495 = a$.

Das Atomgewicht von $\dot{N}a$ ist $= 390,9$, das von $\dot{N}a\dddot{S}$ $= 892,06$, so ist $\frac{892,06}{390,9} = 2,2821 = a'$.

Das Atomgewicht von KCl ist $= 932,57$, das von NaCl $= 733,55$, so ist $\frac{932,57}{589,92} = 1,5808 = b$; $\frac{733,55}{390,9} = 1,8766 = b'$.

Wir kennen also die Werthe von a, b, a', b', von m und n, und können sie folglich in die obige Formel substituiren. Wir erhalten alsdann:

$$B' = \frac{3,9309 \cdot 1,8766 - 3,3044 \cdot 2,2821}{1,8495 \cdot 1,8766 - 1,5808 \cdot 2,2821} = 1,201,$$

$$B'' = \frac{3,3044 \cdot 1,8495 - 3,9309 \cdot 1,5808}{1,8495 \cdot 1,8766 - 1,5808 \cdot 2,2821} = 0,7492.$$

Man hatte also 1,201 Kali und 0,7492 Natron. Kennt man $B' + B''$, d. h. die gesammte Menge beider Basen (in diesem Fall), so ist die Rechnung einfacher. Denn man darf nur die Quantität des schwefelsauren Baryts bestimmen, welche sich bei der Ausfällung der Schwefelsäure bildet. Gesetzt, man habe 5,763 schwefelsauren Baryt erhalten, so entspricht derselbe 1,9809 Schwefelsäure. Zieht man diese von $m = 3,9309$

(dem schwefelsauren Kali und Natron) ab, so bleiben 1,95 als Gesammtgewicht von Kali und Natron $= B' + B''$.

Bekanntlich enthält die käufliche schwefelsaure Magnesia nicht selten schwefelsaures Natron, dessen Menge zu bestimmen sei, was indessen mehrere complicirte Scheidungsmethoden erfordert. Man kann nun den Natrongehalt durch eine blofse Bestimmung der Schwefelsäure des Salzes finden.

Man habe z. B. das Salz durch Erhitzen entwässert, und aus 2 grm. in diesem Zustande 3,6968 schwefelsauren Baryt = 1,2706 Schwefelsäure erhalten. Die Gesammtmenge der Magnesia und des Natrons macht also $2 - 1{,}2706 = 0{,}7294$ aus.

Es verhält sich nun das Atomgewicht der Schwefelsäure zum Atomgewicht des Natrons wie die Menge der an das Natron gebundenen Schwefelsäure zu der Menge des damit verbundenen Natrons. Nennen wir die Schwefelsäure des Natrons a, die Menge des letzteren selbst B', so ist, da das Atomgewicht von $\dot{Na} = 390{,}9$, von $\dddot{S} = 501{,}16$ ist,

$$501{,}16 : 390{,}9 = a : B', \text{ folglich } a = \frac{501{,}16}{390{,}9} \cdot B'.$$

Ebenso verhält sich die Menge der Schwefelsäure in der schwefelsauren Magnesia, welche b heifsen mag, zu der Menge der letzteren $= B''$, wie das Atomgewicht der Schwefelsäure zum Atomgewicht der Magnesia (258,35), so dafs

$$501{,}16 : 258{,}35 = b : B'', \text{ folglich } b = \frac{501{,}16}{258{,}35} \cdot B''.$$

Nun wissen wir, dafs die gesammte Menge der Schwefelsäure $= 1{,}2706$, die gesammte Menge beider Basen $= 0{,}7294$ ist; wir haben also

$$a + b = 1{,}2706$$

$$B' + B'' = 0{,}7294, \text{ woraus } B'' = 0{,}7294 - B'.$$

Nun war $a + b = \frac{501{,}16}{390{,}9} \cdot B' + \frac{501{,}16}{258{,}35} \cdot B''$.

Substituiren wir nun jene Werthe für a, b und B'', so erhalten wir:

$$1{,}2706 = \frac{501{,}16}{390{,}9} \cdot B' + \frac{501{,}16}{258{,}35} \cdot (0{,}7294 - B')$$

$$1{,}2706 = 1{,}282 \cdot B' + 1{,}9398\,(0{,}7294 - B')$$

$$1{,}2706 = 1{,}282 \cdot B' - 1{,}9398 \cdot B' + 1{,}41489$$

$$1{,}2706 - 1{,}41489 = (1{,}282 - 1{,}9398)\,B'$$

$$B' = \frac{1{,}2706 - 1{,}41489}{1{,}282 - 1{,}9398} = \frac{0{,}14429}{0{,}6578} = 0{,}219.$$

Die Menge des Natrons beträgt also 0,219, die der Magnesia folglich 0,7294 — 0,219 = 0,51.

Will man nun wissen, wieviel diese Mengen als schwefelsaure Salze ausmachen, so hat man:

$$390{,}9\,(1\text{ At. }\dot{N}a) : 892{,}06\,(1\text{ At. }\dot{N}a\dddot{S}) = 0{,}219 : x$$
$$x = 0{,}5$$

und:

$$258{,}35\,(1\text{ At. }\dot{M}g) : 759{,}52\,(1\text{ At. }\dot{M}g\dddot{S}) = 0{,}51 : x$$
$$x = 1{,}5.$$

2 grm. des Salzes bestanden mithin aus 1,5 schwefelsaurer Magnesia und 0,5 schwefelsaurem Natron.

Um diese Rechnung für alle Fälle leicht übersichtlich zu machen, suchen wir sie in eine allgemeine Formel einzukleiden.

Man habe in einem Salzgemenge zwei Basen, B' und B''. Man sucht ihre gegenseitige Menge. Die mit ihnen verbundene Quantität Säure sei A, die zu B' gehörige Menge derselben sei A', die zu B'' gehörige sei A''.

Man bestimmt nun durch einen Versuch die Gröfse $A = A' + A''$; diese, abgezogen von der Menge des Salzes, giebt $B' + B''$, welche Summe wir B nennen wollen.

Es ist also bekannt A und B; man sucht B' und B'' (woraus sich A' und A'' ergeben).

Ferner sei das Atomgewicht von $A = a$, das Atomgewicht von $B' = m$ und das Atomgewicht von $B'' = n$, so ist

$$A' = \frac{a}{m} \cdot B'; \quad A'' = \frac{a}{n} \cdot B''.$$

Aufserdem ist

$$A' + A'' = A; \; B' + B'' = B; \text{ folglich } B'' = B - B',$$

so dafs:

$$A = \frac{a}{m} B' + \frac{a}{n}(B - B')$$

$$A = \frac{a}{m} B' + \frac{aB - aB'}{n}$$

$$A = \frac{anB' - amB' + amB}{mn}$$

$$B'(an - am) + amB = Amn$$

$$B' = \frac{Amn - amB}{an - am} = \frac{m(An - aB)}{a(n - m)}.$$

B′ war die eine der gesuchten Gröfsen, welche in dieser Formel durch bekannte Gröfsen: A, B, a, m, n, ausgedrückt ist. Aus ihrem Werthe folgt der von B″, weil dieses $= B - B'$ ist.

In dem angeführten Beispiele war:
$A = 1{,}2706$, $B = 0{,}7294$,
$a = 501{,}16$, $m = 390{,}9$, $n = 258{,}35$, so dafs:

$$B' = \frac{390{,}9\,(1{,}2706 \cdot 258{,}35 - 501{,}16 \cdot 0{,}7294)}{501{,}16\,(258{,}35 - 390{,}9)}.$$

Tabelle I.

Die Atomgewichte der einfachen Stoffe.

Aluminium	Al	171,17	Eisen	Fe	339,21
	Al	342,33		Fe	678,42
Antimon	Sb	806,45	Fluor	F	116,9
	Sb	1612,9		Fl	233,8
Arsenik	As	470,04	Gold	Au	1243,01
	As	940,08		Au	2486,02
Baryum	Ba	856,88	Jod	J	789,75
Beryllium	Be	331,26		J	1579,5
	Be	662,52	Iridium	Ir	1233,5
Blei	Pb	1294,5	Kalium	K	489,92
Bor	B	136,2	Kiesel	Si	277,31
Brom	Br	489,15	Kobalt	Co	368,99
	Br	978,3	Kohlenstoff	C	75,854 [3]
Cadmium	Cd	696,77	Kupfer	Cu	395,69
Calcium	Ca	256,02	Lanthan [2]	La	
Cerium [1]	Ce		Lithium	Li	80,37
Chlor	Cl	221,325	Magnesium	Mg	158,35
	Cl	442,65	Mangan	Mn	345,89
Chrom	Cr	351,82	Molybdän	Mo	598,52
	Cr	703,64	Natrium	Na	290,9

Nickel	Ni	369,68	Tantal	Ta	1153,71
Osmium	Os	1244,49	Tellur	Te	801,76
Palladium	Pd	665,9	Thorium	Th	744,9
Phosphor	P	196,14	Titan	Ti	303,68
	P̶	392,28	Uran	U	750,0 [4])
Platin	Pt	1233,5	Vanadin	V	855,84
Quecksilber	Hg	1265,82	Wasserstoff	H	6,2398
Rhodium	Rh	651,39		H̶	12,4796
Sauerstoff	O	100,00	Wismuth	Bi	886,92
Schwefel	S	201,16	Wolfram	Wo	1183,00
Selen	Se	494,58	Yttrium	Y	402,51
Silber	Ag	1351,61	Zink	Zn	403,23
Stickstoff	N	88,52	Zinn	Sn	735,29
	N̶	177,04	Zirkonium	Zr	420,2
Strontium	Sr	547,28		Z̶r	846,4

1) Ist noch zu bestimmen. Das ältere Atomgewicht des lanthanhaltigen war = 574,7.

2) Noch nicht bestimmt.

3) Nach Liebig und Redtenbacher. Das frühere Atomgewicht nach Berzelius war = 76,44.

4) Nach der neueren Bestimmung von Péligot. Nach meinen Versuchen ist es etwas gröfser, fast genau = 788.

Tabelle II.

Atomgewichte und Sauerstoffgehalt der wichtigsten Oxyde.

		Atomgewicht.	Sauerstoff in 100 Th.
Ammoniak	N̶H^3	214,47	
Ammoniumoxyd	$\text{N̶}\dot{\text{H}}^4$	326,95	30,58
Antimonoxyd	$\overset{\cdots}{\text{Sb}}$	1912,90	15,68
Antimonsäure	$\overset{\because\because}{\text{Sb}}$	2112,90	23,66
Arsenige Säure	$\overset{\cdots}{\text{As}}$	1240,08	24,19
Arseniksäure	$\overset{\because\because}{\text{As}}$	1440,08	34,72
Baryt	$\dot{\text{Ba}}$	956,88	10,45
Bleioxyd	$\dot{\text{Pb}}$	1394,5	7,17

		Atomgewicht.	Sauerstoff in 100 Th.
Borsäure	$\dddot{\mathrm{B}}$	436,2	68,78
Chlorsäure	$\overset{:\cdot:}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}}$	942,65	53,04
Chromoxyd	$\dddot{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{r}}$	1003,64	29,89
Chromsäure	$\dddot{\mathrm{Cr}}$	651,82	46,03
Eisenoxydul	$\dot{\mathrm{Fe}}$	439,21	22,77
Eisenoxyd	$\dddot{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}$	978,41	30,66
Kali	$\dot{\mathrm{K}}$	589,92	16,95
Kalkerde	$\dot{\mathrm{Ca}}$	356,02	28,09
Kieselsäure	$\dddot{\mathrm{Si}}$	577,31	51,96
Kobaltoxydul	$\dot{\mathrm{Co}}$	468,99	21,32
Kohlenoxyd	$\dot{\mathrm{C}}$	175,85	56,86
Kohlensäure	$\ddot{\mathrm{C}}$	275,85	72,50
Kupferoxyd	$\dot{\mathrm{Cu}}$	495,69	20,17
Lithion	$\dot{\mathrm{Li}}$	180,37	55,45
Magnesia	$\dot{\mathrm{Mg}}$	258,35	38,71
Manganoxydul	$\dot{\mathrm{Mn}}$	445,89	22,43
Manganoxyd	$\dddot{\bar{\mathrm{M}}\mathrm{n}}$	991,77	30,25
Mangansuperoxyd	$\ddot{\mathrm{Mn}}$	545,89	36,64
Natron	$\dot{\mathrm{Na}}$	390,9	25,58
Nickeloxyd	$\dot{\mathrm{Ni}}$	469,68	21,29
Oxalsäure	$\dddot{\bar{\mathrm{C}}}$	451,7	66,42
Phosphorsäure	$\overset{:\cdot:}{\bar{\mathrm{P}}}$	892,28	56,04
Quecksilberoxydul	$\dot{\bar{\mathrm{H}}\mathrm{g}}$	2631,64	3,8
Quecksilberoxyd	$\dot{\mathrm{Hg}}$	1365,82	7,32
Salpetrige Säure	$\dddot{\bar{\mathrm{N}}}$	477,04	62,89
Salpetersäure	$\overset{:\cdot:}{\bar{\mathrm{N}}}$	677,04	73,85
Schweflige Säure	$\ddot{\mathrm{S}}$	401,16	49,85
Schwefelsäure	$\dddot{\mathrm{S}}$	501,16	59,86
Silberoxyd	$\dot{\mathrm{Ag}}$	1451,61	6,89
Strontianerde	$\dot{\mathrm{Sr}}$	647,28	15,45
Thonerde	$\dddot{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{l}}$	642,33	46,7

		Atomgewicht.	Sauerstoff in 100 Th.
Titansäure	$\ddot{Ti}$	503,68	39,71
Wasser	$\dot{H}$	112,48	88,89
Wismuthoxyd	$\dot{Bi}$	986,92	10,13
Zinkoxyd	$\dot{Zn}$	503,23	19,87
Zinnoxydul	$\dot{Sn}$	835,29	11,97
Zinnoxyd	$\ddot{Sn}$	935,29	21,38

Tabelle III.

Atomgewichte und Sauerstoffgehalt der wichtigsten organischen Säuren.

Ameisensäure	$C^2 H^2 O^3$	464,19	64,63
Aepfelsäure	$C^4 H^4 O^4$	728,37	54,92
Benzoësäure	$C^{14} H^{10} O^3$	1424,36	21,06
Bernsteinsäure	$C^4 H^4 O^3$	628,38	47,74
Citronensäure	$C^4 H^4 O^4$	728,37	54,92
Essigsäure	$C^4 H^6 O^3$	640,86	46,81
Gallussäure	$C^7 H^6 O^5$	1068,41	46,80
Gerbsäure	$C^{18} H^{16} O^{12}$	2665,23	45,02
Harnsäure	$C^5 H^4 N^4 O^3$	1058,31	28,35
Mekonsäure	$C^7 H^4 O^7$	1255,93	55,73
Milchsäure	$C^6 H^{10} O^5$	1017,51	49,14
Traubensäure / Weinsteinsäure	$C^4 H^4 O^5$	828,36	60,36

Es darf nicht übersehen werden, dafs die Ansichten der Chemiker über die Zusammensetzung und das Atomgewicht organischer Säuren oft abweichen. So ist nach Liebig die Mekonsäure $= C^{14} H^2 O^{11}$, die Citronensäure $= C^{12} H^{10} O^{11}$, die Aepfelsäure $= C^8 H^8 O^8$, die Weinsteinsäure $= C^8 H^8 O^{10}$, die Gerbsäure $= C^{18} H^{10} O^9$, die Gallussäure $= C^7 H^2 O^3$.

Verzeichnifs der wichtigsten Quellen für das Studium der theoretischen Chemie und Stöchiometrie.

Für das ganze Gebiet:

J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3te Aufl. Bd. V. Dresden und Leipzig 1835.

Th. Graham, Lehrbuch der Chemie, bearbeitet von F. J. Otto, Braunschweig 1840.

L. Gmelin, Handbuch der theoret. Chemie, 4te Aufl., Heidelberg 1841.

J. Dumas, die Philosophie der Chemie, übers. von C. Rammelsberg. Berlin 1839.

I. Abschnitt.

Aufser den im Text angeführten Schriften von Wenzel, Bergman, Kirwan, Berthollet:

Gay-Lussac, über die Auflöslichkeit der Salze in Wasser, Ann. Chim. Phys. XI.; Schweigg. J. XXVII. 364.

Derselbe, über die chemischen Kräfte, 1ste Abh., über die Cohäsion, Ann. Chim. Phys. LXII. 407.; J. f. prakt. Chem. XVIII. 193.

Berzelius, Bemerkungen zu dieser Abhandlung, Jahresbericht XX. 38.

II. Abschnitt.

Boullay, über die doppelten Haloidsalze, Ann. Chim. Phys. XXXIV. 337.; J. de Pharm. XII. 638.; Poggend. Ann. XI. 99.

v. Bonsdorf, über denselben Gegenstand, Ann. Chim. Phys. XXXIV. 142.; Poggend. Ann. XI. 123. XVII. 115. 247. XIX. 336.

Berzelius, Kritik von Boullay's und Bonsdorf's Theorie, Jahresb. VIII. 137. X. 124.

III. Abschnitt.

Berzelius, Grundzüge einer elektrochemischen Theorie, Schweigg. J. VI. 119.

H. Davy, über die Verhältnisse zwischen elektrischer und chemischer Wirksamkeit, Transact. of the Royal Soc. of London. 1826. III. 383.; Ann. Chim. Phys. XXXIII. 276.

Berzelius, über diese Abhandlung, Jahresb. VII. 19.

Becquerel, über die chemische Wirkung lange dauernder schwacher elektrischer Ströme, Ann. Chim. Phys. XXXIV. 152. XXXV. 130. XLI. 25. XLIII. 131.; Poggend. Ann. XI. 457. XVI. 306. XVIII. 143.

Berzelius, über Becquerel's Versuche, Jahresb. VIII. 20. X. 29.

Fischer, das Verhältnifs der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität. Breslau 1830.

Pfaff, Kritik dieser Schrift, Schweigg. J. LXIV. 1. 129.

Berzelius, über denselben Gegenstand, Jahresber. XIII. 35.

de la Rive, über die Elektricitätserregung durch chemische Kräfte, Ann. Chim. Phys. LXI. 38. LXII. 147.

Berzelius, über de la Rive's Abhandlungen, Jahresb. XVII. 24.

Einbrodt, über die elektrochemische Theorie, Ann. Chim. Phys. LXI. 262.; J. f. prakt. Chemie VIII. 345.

Berzelius, Bemerkungen zu dieser Abhandlung, Jahresb. XVII. 75.

L. Gmelin, Versuch einer elektrochemischen Theorie, Poggend. Ann. XLIV. 1. (auch dessen Handbuch I. S. 153.)

Berzelius, über L. Gmelin's Theorie, Jahresb. XIX. 191.
Fechner, Beseitigung einer Schwierigkeit in der elektrochemischen Theorie, Schweigg. J. LII. 27.
Schönbein, über den Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Thätigkeiten, J. f. prakt. Chem. XX. 129.
Andrews, Wärmeentwicklung bei der Verbindung von Säuren und Basen, Poggend. Ann. LIV. 208.
Hefs, thermochemische Untersuchungen, Poggend. Ann. L. 385. LII. 97. LIII. 499. 535.

IV. Abschnitt.

J. B. Richter, Anfangsgründe der Stöchiometrie, 3 Bände, Breslau und Hirschberg 1792—94.
Derselbe, über die neueren Gegenstände der Chemie, Heft I—XI. Breslau 1793—1802.
Berzelius, über das Verhältnifs der Sauerstoffmengen in den Oxyden, Schweigg. J. I. 257. Ueber die bestimmten Proportionen, ebendaselbst II. 297.
Derselbe, Theorie der chemischen Proportionen, a. d. Franz. übersetzt von Blöde. Dresden 1820.
Desselben fernere Abhandlungen über diesen Gegenstand, Schweigg. J. XI. 193. 419. XII. 17. XIV. 446. XV. 277. XXI. 307.

V—VIII. Abschnitt.

J. Dalton, neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaft (a new system of chemical philosophy), übers. von F. Wolff. Berlin 1812.
Ampère, über Atome und Moleküle, Ann. Chim. Phys. LVIII. 432. Berzelius Jahresb. XVI. 1.
Biot, über die atomistische Chemie, Compt. rend. 1840 T. XI.; Journ. f. prakt. Chem. XXII. 321.
Karsten, über Atomgewicht und isomorphe Bildungen, Schweigg. J. LXV. 320. 394.
Berzelius, über diese Abhandlung, Jahresb. XIII. 54.
Gaudin und Baudrimont, Speculationen über die Atome, Ann. Chim. Phys. LII. 113.; Journ. de Chim. méd. IX. 40.
Berzelius, über diese Abhandlungen, Jahresb. XIV. 84.
J. Dumas, über das specifische Gewicht verschiedener Gase und Dämpfe, Ann. Chim. Phys. XXXIII. 337. L. 170.; Poggend. Ann. IX. 293. 416. XXVI. 559.
Berzelius, Bemerkungen über diesen Gegenstand, Jahresber. VII. 79. XIII. 59. (Bestimmung der Atomgewichte betreffend).
Bineau, Bestimmung des spec. Gewichts von gasförmigen Verbindungen, Ann. Chim. Phys. LXVIII. 416.; auch Berzelius Jahresb. XIX. 195.
Mitscherlich, über das Verhältnifs des spec. Gewichts der Gasarten zu den chemischen Proportionen, Poggend. Ann. XXIX. 193.
Poggendorff, tabellarische Uebersicht der Gase und Dämpfe nach ihrer Zusammensetzung und Dichtigkeit, Poggend. Ann. XLIX. 417. 601.
Persoz, Introduct. dans l'étude de la chimie moléculaire, Paris 1839.
Berzelius, über Persoz's Ansichten, Jahresber. XVI. 65. XVII. 77. XVIII. 89. XX. 14.
Karsten, über das spec. Gew. chemischer Verbindungen, Schweigg. J. LXV. 413.
Ammermüller, über eine Gesetzmäfsigkeit im spec. Gewicht multipler Verbindungen, Poggend. Ann. XLIX. 341. L. 406.

Kopp, über die Vorausbestimmung des spec. Gewichts von chemischen Verbindungen, Poggend. Ann. XLVII. 133. Ueber Atomvolum, Isomorphismus und spec. Gewicht, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVI. 1. Ueber die Volumtheorie, Poggend. Ann. LII. 243. LIV. 202.
Derselbe, über das spec. Gew. der chemischen Verbindungen, Frankfurt a. M. 1841.
Derselbe, über die Modifikation der mittleren Eigenschaft, oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ihrer Bestandtheile, Frankfurt a. M. 1841.
Schröder, über die Volumtheorie, Poggend. Ann. L. 553.
Löwig, über Schröder's Theorie, Journ. f. prakt. Chem. XXII. 244. Schröder's Entgegnung ebendas. XXIII. 436.
Marchand und Scheerer, über einige Gegenstände der atomistischen Theorie, J. f. prakt. Chem. XXIV. 130.

IX — XI. Abschnitt.

Fuchs, über Amorphie, Schweigg. J. LXVII. 418.; Poggend. Ann. XXXI. 577.; J. f. prakt. Chem. VII. 345.
Frankenheim, über Dimorphie, Poggend. Ann. XL. 447.
Mitscherlich, über Isomorphie, Ann. Chim. Phys. XIV. 172. XIX. 350. XXIV. 264. 355.; Poggend. Ann. XII. 137. XXV. 300. XLIX. 401.
Kopp, über Isomorphie, Poggend. Ann. LIII. 446. Ueber die Abhängigkeit der Krystallform vom Atomvolum, ebendas. LII. 262.
Schaffgotsch, über die Isomorphie zwischen manchen kohlensauren und salpetersauren Salzen, Poggend. Ann. XLVIII. 335.
Dulong und Petit, über die specifische Wärme einfacher Körper, Ann. Chim. Phys. X. 396.; Gilbert's Ann. LXXVI. 317.
Dulong, über die spec. Wärme der Gase, Ann. Chim. Phys. XLI. 113.; Poggend. Ann. XVI. 438.
de la Rive und Marcet, über diesen Gegenstand, Ann. Chim. Phys. XLI. 78.; Poggend. Ann. XVI. 340.
Neumann, über die spec. Wärme chemischer Verbindungen, Poggend. Ann. XXIII. 1.
Regnault, über die spec. Wärme, Ann. Chim. Phys. LXXIII. 5. III. Sér. I. 129.; Poggend. Ann. LI. 44. 213. LIII. 61. 243.
Schröder, über die spec. Wärme zusammengesetzter Körper, Poggend. Ann. LII. 269.

XII. und XIII. Abschnitt.

Dumas, über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs, Ann. Chim. Phys. III. Sér. I. 5.; Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII. 141.
Liebig, über diesen Gegenstand, Ann. Chem. Pharm. XXXVIII. 113.; Erdmann u. Marchand, J. f. pr. Chem. XXIII. 159. XXIV. 89.
Liebig, über die Theorie der Wasserstoffsäuren, Ann. Chem. Pharm. XXVI. 170.
Berzelius, über diese Theorie, Jahresb. XIX. 226.
Graham, über die Constitution der oxalsauren, salpetersauren, phosphorsauren Salze und Chlorüre, Ann. Chem. Pharm. XXIX. 1.
Berzelius, über Graham's Ansichten, Jahresb. XX. 102.
Ueber die Constitution der organischen Verbindungen, Berzelius in Ann. Pharm. VI. 173., Jahresb. XIII. 185., Lehrb. VI. 6. IX. 1.; Liebig in Ann. Pharm. IX. 25.; Berzelius in Poggend. Ann. XLVII. 289. (Ann. Chem. Pharm. XXXI. 1.); Liebig hierüber, Ann. Chem. Pharm. XXXI. 35.

Berzelius, Folgerungen aus dem spec. Gewicht organischer Verbindungen in Gasform, Poggend. Ann. XLII. 432. (Jahresb. XVII. 228.)
Mitscherlich, über zwei besondere Klassen von Atomen organischer Verbindungen, Poggend. Ann. XXXI. 631.
Berzelius, über diesen Gegenstand, Jahresb. XV. 245.
Mitscherlich, über die chemische Verwandtschaftskraft, Poggend. Ann. LIII. 95.
Dumas und Liebig, über den gegenwärtigen Zustand der organischen Chemie, J. f. prakt. Chem. XIV. 298.
Berzelius, über diesen Gegenstand, Jahresb. XVIII. 241.
Derselbe, über organische Radikale u. s. w., Jahresb. XIX. 343.
Liebig, über die Constitution der organischen Säuren, Ann. Chem. Pharm. XXVI. 113.; Berzelius hierüber, J. f. prakt. Chem. XIV. 350. 449.; Liebig, ebendas. XV. 55.; Berzelius, Jahresb. XVIII. 264. XIX. 387.

Ueber die Substitutionstheorie:

Dumas, Traité de Chimie V. 99. (Poggend. Ann. XXXVII. 97.), Ann. Chem. Pharm. XXXII. 101. XXXIII. 259. XXXV. 129. 281. (J. für prakt. Chem. XXI. 257. 370.)
Liebig, Poggend. Ann. XL. 292., Ann. Chem. Pharm. XXXIII. 301.
Pelouze, Ann. Chem. Pharm. XXXIII. 301.
Berzelius, Ann. Chem. Pharm. XXXI. 113., Jahresber. XIX. 361. XX. 260. (auch in den übrigen Abhandlungen über die Constitution organischer Körper).

Ueber Isomerie:

Berzelius, Poggend. Ann. XIX. 305., Jahresb. XI. 44. XII. 63. XX. 7.
Frankenheim, J. f. prakt. Chem. XVI. 1.
Dumas, Ann. Chim. Phys. XLVII. 324., Poggend. Ann. XXVI. 315.
Graham, J. f. prakt. Chem. VI. 50.
Regnault, Poggend. Ann. LIII. 248.

Gedruckt bei A. W. Schade.

D.

Rammelsberg, Carl F.,

Lehrbuch der Stöchiometrie und der allgemeinen theoretischen Chemie

Berlin 1842

Chem. 252 mn
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073572-1